

Beiträge zur Chemie von
metallgebundenen Carbalkoxymethyl-,
Tosylmethyl- und Benzylisocyaniden

Diss Erlangen 1903

von
Alfons Völkl
aus Schwabach



Beiträge zur Chemie von metallgebundenen Carbalkoxymethyl-, Tosylmethyl- und Benzylisocyaniden

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Alfons Völkl

aus Schwabach

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.6.1983

Vorsitzender der

Promotionskommission:	Professor Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter:	Professor Dr. W. P. Fehlhammer
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. W. P. Fehlhammer
ausgeführt

Ihm möchte ich für sein Interesse an meiner Arbeit danken,
ebenso wie für den freundlichen Diskussionsstil, konzept-
gebunden und erfolgsorientiert, der wissenschaftlichen
Phantasie jedoch keine Grenzen setzend.

Zugleich möchte ich

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. H. Behrens und
Herrn Professor Dr. D. Sellmann

für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln und für
finanzielle Unterstützung danken.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren Dr. P. Merbach, Dr. M.
Moll, A. Veit und R. Sperk für die Aufnahme der Massen- und
spezieller NMR-Spektren, Frau U. Groß und Herrn H. Stolzen-
berg für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Für

Gudrun,

Daniela und

Veronika

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.

Ac	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-$	L_{M}	unterschiedl.,
Bu^{n}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{L}_{\text{O M}}$ bis	bzw. nicht näher definierte
Bu^{t}	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$\text{L}_{\text{Z M}}$	Metallfragmente
Cp	$\eta\text{-C}_5\text{H}_5^{\ominus}$	Ph	C_6H_5-
DMF	Dimethylformamid	p-Tol	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{pCH}_3$
DMSO	Dimethylsulfoxid	Schmp.	Schmelzpunkt
etac	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	THF	Tetrahydrofuran
Et	CH_3-CH_2-	TMS	Tetramethylsilan
Me	CH_3-	Ts	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{pCH}_3$
$\text{L}_{\text{n}}\text{Pt}$	trans-PtCl(PPh ₃) ₂	Zers.	Zersetzung

im Zusammenhang mit IR-Daten:

ν_{as} asymmetr. Valenzschwingung ν_{s} symmetr. Valenzschwingung

w weak m medium s strong vs very strong b broad

im Zusammenhang mit ^1H -NMR-Daten:

s Singulett d Dublett t Triplett q Quartett

m Multiplett b broad

Häufig eingesetzte Verbindungen.

(6a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$

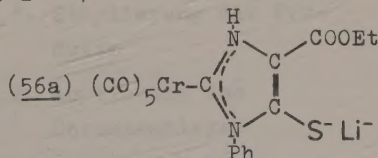
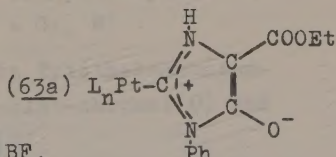
(6b) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$

(11) $[\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{pCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$

(12) $[\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{COOEt})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$

(129) CNCH_2COOK

(130) $[\text{Cr}(\text{CNCH}_2\text{COO})(\text{CO})_5]\text{K}$



vollständige Auflistung der Ausgangsverbindungen siehe SS. 7,8.



INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	7
I. Reaktionen von Tosylmethylisocyanid- und Carbalkoxymethylisocyanidkomplexen mit Aldehyden und Heteroallenen	7
I.1. Komplexsynthesen	7
I.2. Reaktionen von Chloro(tosylmethylisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat	13
I.2.1. Cycloadditionen von Benz- und Salicylaldehyd	13
I.2.2. Cycloadditionen von Isocyanaten	17
I.2.2.1. Phenylisocyanat	17
I.2.2.2. Methylisocyanat	23
I.3. Reaktionen von $M(CO)_5CNCH_2COOR$ ($M = Cr, W$; $R = Et, Me$)	28
I.3.1. Cycloadditionen von Phenylisocyanat an $M(CO)_5CNCH_2COOEt$ ($M = Cr, W$)	29
I.3.1.1. Synthese von Triethylammoniumimidazol-5-olat-chromat(0) und -wolframat(0)	29
I.3.1.1.1. Ethylierung der Produkte	36
I.3.1.1.2. Acylierung des Chromkomplexes	38
I.3.1.2. Synthese von Lithium- und Kaliumimidazol-5-olat-chromat(0) und -wolframat(0)	38

I.3.2. Cycloadditionen von Methylisocyanat an $M(CO)_5CNCH_2COOR$ ($M = Cr, W; R = Et, Me$)	44
I.3.3. Cycloadditionen von Phenylisothiocyanat an $M(CO)_5CNCH_2COOEt$ ($M = Cr, W$)	51
I.3.3.1. Methylierung des Imidazol-5-thiolat-chromats	54
I.3.3.2. Oxydation des Imidazol-5-thiolat-chromats	55
I.3.3.3. Komplexe mit Cycloadditionsprodukten als Liganden	56
I.4. Reaktionen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat	61
I.4.1. Cycloadditionen von Phenyl- und Methylisocyanat	61
I.4.1.1. Umsetzungen der Cycloadditionsprodukte mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat, Tetrafluorborsäure, Lithiumhydroxid und Triethylamin	68
I.4.1.2. Umsetzungen von Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)-platin(II) mit Kupfer(II)-perchlorat, Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat und Eisen(III)-chlorid-hexahydrat	72
I.4.2. Cycloadditionen von Naphtyl-, 3,4-Dichlorphenyl- und Cyclohexylisocyanat	76
I.4.3. Cycloaddition von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	81

I.5.	Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)-bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat [(12)] mit Kohlendioxid und von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat, Chloro(tosylmethylisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat [(11)] Chloro(carbethoxymethylisocyanid)gold(I) [(9)] mit Kohlenstoffdisulfid	85
I.6.	Versuche zur Umsetzung von Benzylisocyanid-Platin(II)- und Benzylisocyanid-Chrom(0)-Komplexen mit Dipolarophilen	96
I.7.	Synthesen Metall-C-gebundener Heterocyclen in der Literatur	96
II.	Stabilisierung metallkoordinierter α -deprotonierter Isocyanide durch Komplexbildung	105
II.1.	Synthese und Charakterisierung von Pentacarbonyl{[chlorobis(triethylphosphan)platinio]-carbethoxymethylisocyanid}chrom(0) und -wolfram(0)	105
II.2.	Röntgenstrukturanalyse von Pentacarbonyl-{[chlorobis(triethylphosphan)platinio]carbethoxymethylisocyanid}wolfram(0)	111
II.3.	Pentacarbonyl{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]carbalkoxymethylisocyanid}chrom(0) und -wolfram(0)	121
II.4.	Chloro{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]-carbethoxymethylisocyanid}bis(triphenylphosphan)-platin(II)-tetrafluoroborat	123
II.5.	Pentacarbonyl{bis[chlorobis(triphenylphosphan)-platinio]benzylisocyanid}chrom(0)	124
II.6.	Versuche zur Metallierung C-gebundener Cyano-methyl- und Dicyanomethylkomplexe	125

III. Die Umsetzung von Pentacarbonyl(carbethoxymethyl-isocyanid)chrom(0) mit Kaliumhydroxid	127
III.1. Kalium-isocyanacetato(pentacarbonyl)chromat(0)	127
III.2. Stabilisierung der Isocyanessigsäure am Komplex	133
III.3. Das Isocyanacetato(pentacarbonyl)chromat(0)-Anion als Ligand	135
IV. Reaktionen mit Kalium-isocyanacetat	137
IV.1. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Silbernitrat	137
IV.2. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Kupfer(II)-perchlorat	141
IV.3. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Kalium-tetrachloroplatinat(II)	144
IV.4. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)	145
C. EXPERIMENTELLER TEIL	147
I. Allgemeine Vorbemerkungen	147
I.1. Arbeitsmethodik	147
I.2. Physikalische Messungen und Analysen	147
I.3. Ausgangsverbindungen	148
II. Darstellung der Verbindungen	149
II.1. Tetra(carbethoxymethylisocyanid)kupfer(I)-chlorid	149

II.2. Umsetzungen von Chloro(tosylmethyloisocyanid)-bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Aldehyden und Isocyanaten	149
II.3. Umsetzungen von $M(CO)_5CNCH_2COOR$ ($M = Cr, W$; $R = Et, Me$) mit Phenyl- und Methyloisocyanat	155
II.4. Umsetzungen von $M(CO)_5CNCH_2COOEt$ ($M = Cr, W$) mit Phenylisothiocyanat	162
II.5. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethyloisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Phenyl- und Methyloisocyanat	167
II.6. Umsetzungen von Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) mit Kupfer(II)-perchlorat, Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat und Eisen(III)-chlorid-hexahydrat	170
II.7. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethyloisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Naphtyl-, 3,4-Dichlorphenyl- und Cyclohexyloisocyanat	172
II.8. Umsetzung von Chloro(carbethoxymethyloisocyanid)-bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und von Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) mit Phenylisocyanat	175
II.9. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethyloisocyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Kohlenstoffdisulfid	176
II.10. Umsetzung von Chloro(carbethoxymethyloisocyanid)-gold(I) mit Kohlenstoffdisulfid	178
II.11. Umsetzung von Triethylammonium-pentacarbonyl-(4-carbethoxy-5-thiolat-thiazolin-2-yliden)chromat(0) mit $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$	179

II.12. Platinierung von metallkoordinierten α -de- protonierten Isocyaniden	179
II.13. Platinierung von Chloro(cyanomethyl)bis- (triphenylphosphan)platin(II)	184
II.14. Verbindungen und Reaktionen mit dem Iso- cyanacetat-Ion	185

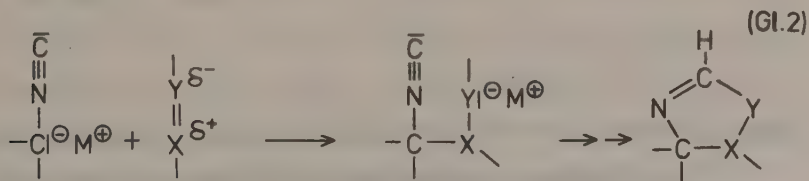
C. ZUSAMMENFASSUNG	191
--------------------	-----

A. Einleitung und Problemstellung.

Während die aktivierende Wirkung der Cyangruppe auf benachbarte CH-Bindungen schon seit nahezu 100 Jahren bekannt ist¹⁾, haben Schöllkopf und Gerhart²⁾ erst 1968 gefunden, daß auch die Isocyanangruppe α -ständigen Wasserstoff acidifiziert (Gl.1).



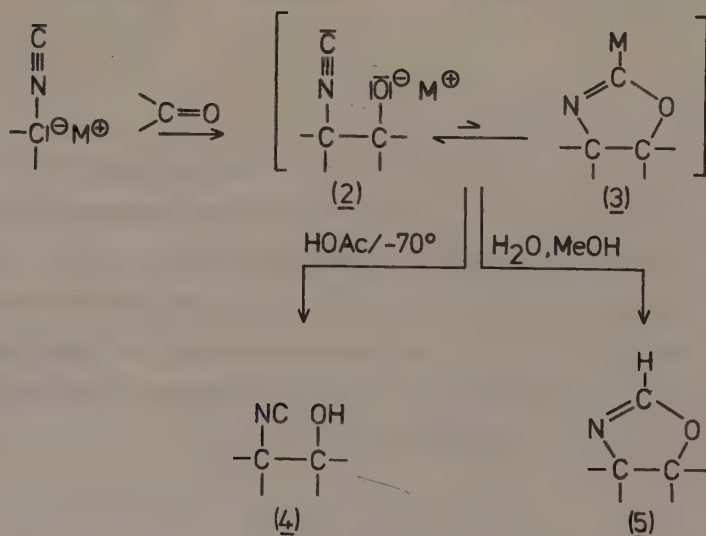
Das hohe synthetische Potential³⁻⁵⁾ der deprotonierten Spezies (1) führt man auf ihren ambivalenten Charakter zurück: (1) enthält ein nucleophiles Zentrum, das anionische (metallisierte) Kohlenstoffatom, das sich an polare Mehrfachbindungen anlagern kann, und ein vorwiegend elektrophiles Zentrum, das Isocyanidkohlenstoffatom, das die Cyclisierung des Addukts zu Heterocyclen ermöglicht (Gl.2).



*) M = Metall, B = Base.

Wie Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus ergaben, handelt es sich in allen Fällen um Zwei- oder Mehrstufenprozesse³⁾.

Mit Aldehyden und Ketonen liefern α -metalliierte Isocyanide Δ^2 -Oxazoline. Zwischenstufen sind die Addukte (2) und die isomeren 2-metalliierten Oxazoline (3), die nach Zugabe von Wasser oder Methanol in Δ^2 -Oxazoline (5) übergehen¹⁰⁾. Das Gleichgewicht (2) $\rightleftharpoons$ (3) liegt dabei nahezu völlig auf der linken Seite^{4,6-9)}. Führt man unmittelbar nach der Carbonyladdition Eisessig zu, so kann man 2-Isocyanalkohole (4) isolieren⁸⁾ (vgl. Schema 1).



Schema 1: Reaktionen deprotonierter α -CH-acider Isocyanide mit Aldehyden und Ketonen. Bildung cyclischer und acyclischer Produkte.

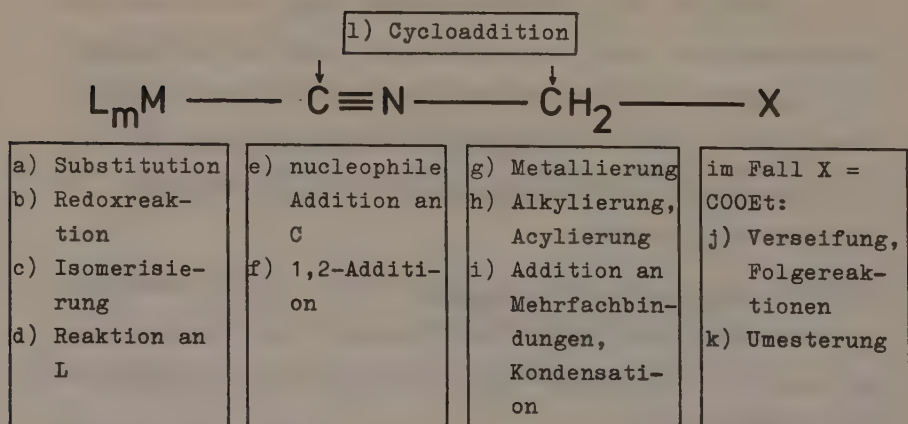
Über eine Fülle ähnlicher Cycloadditionen an die α -CH-aciden Isocyanide CNCH_2R ($\text{R} = \text{COOEt}$, $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-pCH}_3$, PO(OEt)_2), die basen-, bzw. kupferkatalysiert ablaufen, wurde von den Arbeitskreisen um Schöllkopf^{3-5, 11-15)}, van Leusen¹⁶⁻¹⁸⁾ und Saegusa^{19,20)} berichtet. Als Reaktionspartner wurden neben Aldehyden und Ketonen $\alpha\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen und Azomethine, sowie in neuerer Zeit auch Kohlenstoffdisulfid und Isothiocyanate eingesetzt, während andere Heteroallegene wie Isocyanate, Carbodiimide, Ketene und Kohlendioxid noch nicht systematisch studiert worden sind.

Art der Produkte und Produktverteilung hängen bei derartigen Umsetzungen sehr stark von den äußeren Reaktionsbedingungen ab. So genügen oft schon geringfügige Unterschiede im Reaktionspartner, ein Wechsel des Reaktionsmediums oder Modifizierungen in der Aufarbeitung, um ein völlig verändertes Produktspektrum zu ergeben.

Für uns erschien es reizvoll, diese reichhaltige Chemie unter Übergangsmetallorganischen Gesichtspunkten zu untersuchen, auszubauen und auf diesem Wege neuartige Heterocyclenkomplexe zu synthetisieren.

Die im freien Isocyanid nur wenig ausgeprägte Elektrophilie des Isocyanankohlenstoffs²¹⁾ tritt bei seiner Metallkoordination deutlich in den Vordergrund; damit sollten intramolekulare Cyclisierungen wie in Schema 1 stark begünstigt sein. Zugleich sind bei Metallkomplexen α -deprotonierter Isocyanide nucleophiles und elektrophiles Reaktionszentrum eindeutig festgelegt, was bei der nichtkoordinierten Spezies nicht notwendig der Fall ist (vgl. Abschn. I.2.2.1). Es ist folglich zu er-

warten, daß entsprechende Reaktionen am Metall wesentlich produktspezifischer verlaufen. Hinzu kommt die Möglichkeit, durch Variation des Metalls, seiner Oxydationsstufe und der übrigen Liganden, bestimmte Reaktionen zu unterdrücken, andere dagegen zu favorisieren, oder überhaupt erst in Gang zu setzen. Fordert man dazu eine leichte Ablösbarkeit des Produkts vom Metall, so sind homogenkatalysierte, hochselektive organische Synthesen vorstellbar.



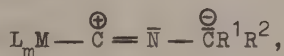
$X = SO_2C_6H_4-pCH_3, COOEt.$

Abb. 1: Beispiele für Reaktionsmöglichkeiten α -CH-acider Isocyanidkomplexe.

Von den vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten des multifunktionalen Systems in Abb. 1 seien die ausgeklammert, die lediglich

Metall und Restligandensphäre (a-d) betreffen. Sie lassen sich durch geeignete Wahl der Metallkomplexkomponente im allgemeinen problemlos steuern. Für die verbleibenden Reaktionen in der Isocyanidseitenkette bietet sich eine Unterteilung an in solche, die die CN-Gruppe miteinbeziehen, und solche, die unter Erhalt der Isocyanfunktion ablaufen. In letzterem Fall (g-k) ist die CN-Aktivierung gering, das Metallfragment L_M (meist $M(CO)_5$ mit $M = Cr, W$) fungiert als Isocyanid-Schutzgruppe.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst Reaktionen von Tosylmethyl- und Carbalkoxymethylisocyanidkomplexen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf Cycloadditionen liegt, die Isocyangruppe und Methylenfunktion gemeinsam beanspruchen. Dabei werden ausschließlich stabile C-koordinierte Fünfringheterocyclen erhalten, selbst unter Reaktionsbedingungen, wo frei Formylaminomethylenierungen und andere Folgereaktionen im Vordergrund stehen. Einen Schlüssel zum Verständnis dieser Reaktionen bietet die Formulierung deprotonierter α -CH-acider Isocyanidkomplexe als 1,3-Dipole



eine Betrachtungsweise, die freilich nur mit Einschränkungen auf unkoordinierte α -metallierte Isocyanide anwendbar ist.

α -"-übergangsmetallierte" Isocyanidkomplexe sind das Thema des zweiten Teils dieser Arbeit. Die Spezies



wird erstmals zwischen zwei Metallen stabilisiert, isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Schließlich wird das von Schöllkopf et al. durch Umsetzung von Carbethoxymethylisocyanid mit Kaliumhydroxid synthetisierte Kalium-isocyanacetat ²²⁾ mit verschiedenen Metallkomponenten zur Reaktion gebracht.

B. Beschreibung der Ergebnisse.

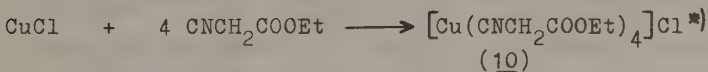
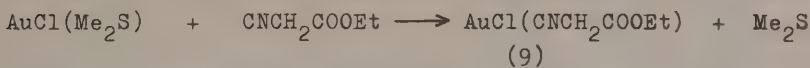
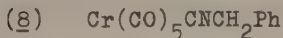
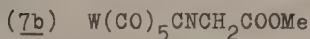
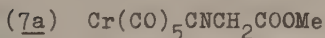
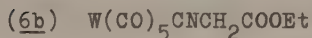
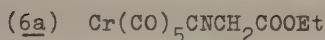
I. Reaktionen von Tosylmethyloisocyanid- und Carbalkoxymethyloisocyanidkomplexen mit Aldehyden und Heteroallen.

I.1. Komplexsynthesen²³⁾.

Die freien funktionellen Isocyanide Tosylmethyl-, Carbethoxymethyl-, Carbmethoxymethyl- und Benzylisocyanid sind so stabil, daß ihr Einbau in Metallkomplexe problemlos zu bewerkstelligen ist.

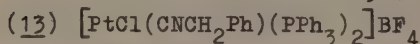
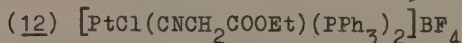
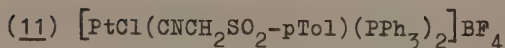
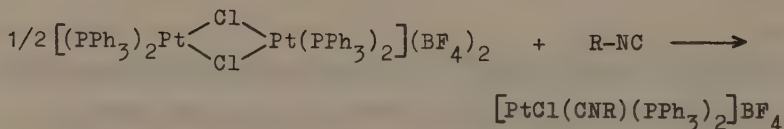
Folgende Methoden wurden angewandt:

a) die Substitution beweglicher Liganden, z.B.



*) (10) wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschrieben.

b) die Spaltung von Chlorobrücken in zweikernigen Platinkomplexen



Die so synthetisierten Isocyanid-Metallverbindungen sind durchwegs thermisch stabiler als die Isocyanide selbst. Dieser Stabilisierungseffekt, wie er sich z.B. in den Zersetzungspunkten widerspiegelt, ist für die gesamte Isocyanid-Komplexchemie charakteristisch und stellt letztlich die Basis dar für "Isocyanidsynthesen am Komplex"²⁴⁾.

Ebenfalls charakteristisch für die Metallkoordination von Isocyaniden ist der zumeist damit verbundene Anstieg der $\nu(\text{NC})$ -Frequenz, wie er auch in sämtlichen IR-Spektren in Tab. 1 beobachtet wird. Das Fehlen bzw. die geringe Intensität von IR-Banden im Bereich $550 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ kann als Indiz für eine trans-Geometrie der kationischen Platinkomplexe (11), (12) und (13) gelten²⁵⁾.

In den ^1H -NMR-Spektren der letztgenannten Verbindungen ist das Methylenprotonensignal von zwei breiteren intensitätsschwachen Satelliten begleitet, die vermutlich von einer ^{195}Pt - ^1H (Methylen)-Kopplung herrühren. Dafür spricht die Größenordnung der Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 2) und die

Tabelle 1: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Isocyanide Tosylmethyl-, Carboethoxymethyl-, Carbomethoxymethyl-, Benzylisocyanid und ihrer Metallkomplexe (6) - (13).

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COOR})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COOR})$	Sonstige Absorptionen
$\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{-pTol}^{\text{a,b}}$	2144vs			1320s, 1148vs [$\nu(\text{SO}_2)$]
$\text{CNCH}_2\text{COOEt}^{\text{c,b}}$	2163s	1760vs	1210s	
$\text{CNCH}_2\text{COOMe}^{\text{c,b}}$	2165s	1760vs	1215s	
$\text{CNCH}_2\text{Ph}^{\text{c,b}}$	2150s			
(6a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$	c 2180s 2180s	1752vs 1765s 1753s	1212m	2067s, 1995sh, 1935vs, b [$\nu(\text{CO})$] 2065s, 1995sh, 1956vs [$\nu(\text{CO})$]
(6b) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$	a d 2180s 2178s	1753vs 1763sh 1750s	1215m	2070s, 1995sh, 1935vs, b [$\nu(\text{CO})$] 2065s, 1975sh, 1948vs [$\nu(\text{CO})$]
(7a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOMe}$	c e 2180s 2185s	1755s 1770s 1759s	1218m	2070s, 1930vs, b [$\nu(\text{CO})$] 2065s, 1995sh, 1945vs [$\nu(\text{CO})$]
(7b) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOMe}$	a d 2180s 2175s	1755s 1768s 1755s	1225s	2070s, 1930vs, b [$\nu(\text{CO})$] 2060s, 1995sh, 1950vs [$\nu(\text{CO})$]
(8) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{Ph}^{\text{a,b}}$	2190s			2070s, 1990sh, 1955vs, b [$\nu(\text{CO})$]

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{GOOR})$	$\nu_{\text{g}}(\text{GOOR})$	Sonstige Absorptionen
(9) $\text{AuCl}(\text{CNCH}_2\text{COOEt})^{\text{a,b}}$	2260s	1760s	1230s	
(10) $[\text{Cu}(\text{CNCH}_2\text{COOEt})]\text{Cl}^{\text{a,b}}$	2210s	1760sh 1740s	1210s	
(11) $[\text{L}_n\text{PtCNCH}_2\text{SO}_2\text{-pToI}]\text{BF}_4^{\text{a,b}}$	2237s			1335m, 1153s $[\nu(\text{SO}_2)]$ 1060vs, b $[\nu(\text{BF}_4)]$
(12) $[\text{L}_n\text{PtCNCH}_2\text{COOEt}]\text{BF}_4^{\text{a,b}}$	2266s	1756s	1215s	1050vs, b $[\nu(\text{BF}_4)]$
(13) $[\text{L}_n\text{PtCNCH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^{\text{a,b}}$	2240s			1052vs, b $[\nu(\text{BF}_4)]$

a) KBr; b) Festkörper- (bzw. Film-) und Lösungsspektrum unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander; c) Film; d) Lösung (CH_2Cl_2); e) Lösung (THF).

Tabelle 2: ¹H-NMR-Daten^{a)} von Carbethoxymethylisocyanid und von ausgewählten Isocyanid-Metall-komplexen.

Verbindung	C ₆ H ₄ , C ₆ H ₅	CNCH ₂ -	-OCH ₂ CH ₃ , -OCH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-pCH ₃
CNCH ₂ COOEt					
(6a) Cr(CO) ₅ CNCH ₂ COOEt		4, 15(s) ^d	4, 13(q) ^d J 7, 0 Hz	1, 21(t, 3H)	
(6b) W(CO) ₅ CNCH ₂ COOEt		4, 38(s) ^d	4, 34(q) ^d J 7, 5 Hz	1, 33(t, 3H)	
(7a) Cr(CO) ₅ CNCH ₂ COOMe		4, 39(s, 2H)	4, 28(q, 2H) J 7, 0 Hz	1, 34(t, 3H)	
(8) Cr(CO) ₅ CNCH ₂ Ph	7, 45("s", 5H) ^b	4, 43(s, 2H) 4, 90(s, 2H)	3, 92(s, 3H)		
(11) [L _n PtCNCH ₂ SO ₂ -pTol]BF ₄	7, 8-7, 1(m, 34H)	4, 12(tt, 2H) ^c J(PH) 2, 0 Hz J(195PtH) 19, 0 Hz			2, 40(s, 3H)
(12) [L _n PtCNCH ₂ COOEt]BF ₄	7, 9-7, 4(m, 30H)	3, 73(tt, 2H) ^c J(PH) 2, 2 Hz J(195PtH) 18, 4 Hz	4, 06(q, 2H) J 7, 1 Hz	1, 20(t, 3H)	
(13) [L _n PtCNCH ₂ Ph]BF ₄	7, 9-7, 0(m, 35H)	4, 02(tt, 2H) ^c J(PH) 2, 0 Hz J(195PtH) 21, 0 Hz			

Tabelle 2 (Fortsetzung):

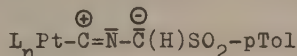
- a) Chemische Verschiebung (δ) in ppm rel. TMS, Meßtemperatur 40°C, Lösungsmittel CDCl_3 , 60 MHz;
b) Multipllett des AA'BB'C-Spinsystems nicht aufgelöst; c) Tripllett von Tripletts (vgl. Text S. 8); d) Signale von $-\text{CNCH}_2-$ und von $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ teilweise überlagert, insgesamt 4H.

Abwesenheit dieses Musters in den Penta-carbonylmetail(VIa)-Komplexen (6) bis (8). Auch die besonders an der mittleren CH_2 -Resonanzlinie deutlich feststellbare Tripllettfeinaufspaltung fehlt in den Carbonylspektren völlig und dürfte damit eher auf eine long-range-Kopplung mit Phosphoratomen zurückzuführen sein, als auf eine solche mit dem Isocyanidstickstoff²⁶).

I.2. Reaktionen von Chloro(tosylmethyloisocyanid)bis(tri-phenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat.

I.2.1. Cycloadditionen von Benz- und Salicylaldehyd.

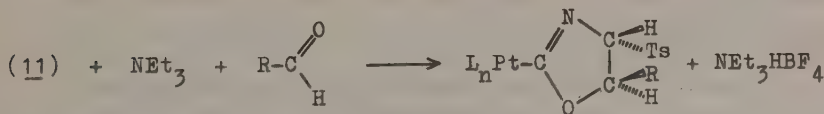
Die α -H-Atome des Tosylmethyloisocyanidliganden in (11) sind durch Sulfonyl- und Isocyangruppe so stark acidifiziert, daß bereits Triethylamin die aktive Spezies



freisetzt. Cycloadditionen von Dipolarophilen an dieses Platin-Nitrilylid, das vermutlich nur in geringen Stationärkonzentrationen auftritt, sind in wenigen Stunden bei Raumtemperatur vollständig. Die Produkte fallen durchweg als nahezu farblose, mikrokristalline, an der Luft weitgehend beständige Pulver an, die aus Dichlormethan/Ether umkristallisierbar sind.

In den IR-Spektren der Produkte (14a) und (14b) aus den Umsetzungen von (11) mit Benzyl- bzw. Salicylaldehyd (Gl. 3) tritt jeweils statt der $\nu(CN)$ -Bande des Ausgangskomplexes (11) eine neue, sehr intensive Bande bei 1545 cm^{-1} auf, die wir einer $\nu_{as}(NCO)$ -Schwingung zuordnen (Tab. 3).

(Gl. 3)



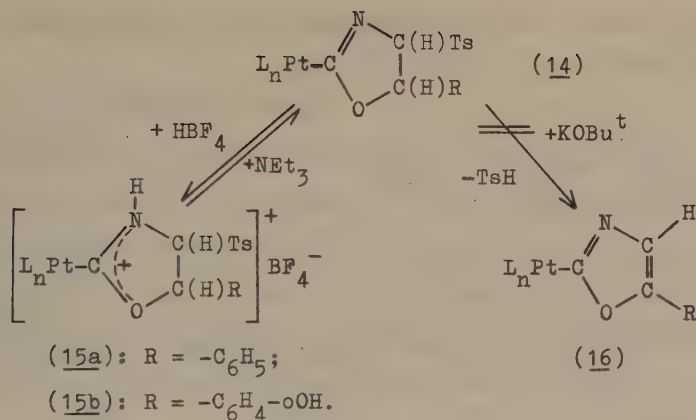
(14a): $R = C_6H_5$

(14b): $R = C_6H_4-OH$

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen neben den Signalen phenylischer Protonen das Singulett der Methylprotonen der Tosylgruppe und zwei Dubletts eines AB-Spinsystems und sichern somit die Oxazolin-2-ato-Struktur des Komplexliganden in (14a) und (14b). Aus der Größe der Kopplungskonstanten (Tab. 4) schließen wir auf eine trans-Position der beiden Ringprotonen²⁷⁾. Die Frage nach der Existenz eines cis-Isomeren kann nicht eindeutig beantwortet werden, da durch die generell geringe Löslichkeit der Bis(triphenylphosphan)platin-Verbindungen die Qualität der NMR-Spektren so beeinträchtigt wird, daß selbst Beimengungen eines zweiten Isomeren von < 10% nicht mehr zu erkennen wären. Daß solche Reaktionen am Metall jedoch sehr weitgehend stereospezifisch verlaufen können, zeigen die wesentlich besser aufgelösten ^1H -NMR-Spektren entsprechender Reaktionsprodukte aus Pentacarbonyl(carbethoxymethylisocyanid)wolfram(0) und Aldehyden²⁸⁾.

Die neutralen, partiell gesättigten Verbindungen (14a) und (14b) sind reversibel protonierbar und deprotonierbar und enthalten eindeutig die Sulfonylfunktion. Deren Eliminierung unter Bildung eines Oxazol-2-ato-Komplexes (16) gelingt auch nicht beim anschließenden Behandeln mit Basen, z.B. Kalium-tert.-butanolat (Schema 2).

Dieser Befund steht im Gegensatz zur Aromatisierungstendenz analoger Verbindungen. So werden bei der Umsetzung von (11) mit i-Propanal²³⁾, oder von Pentacarbonyl(tosylmethylisocyanid)wolfram(0) mit Benzaldehyd²⁸⁾ nur Tosyl-freie Verbindungen isoliert. Die Abspaltung von Toluolsulfinsäure unter



Schema 2: Verhalten von (14a) und von (14b) gegenüber Säuren und Basen.

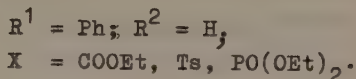
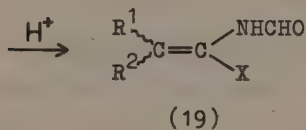
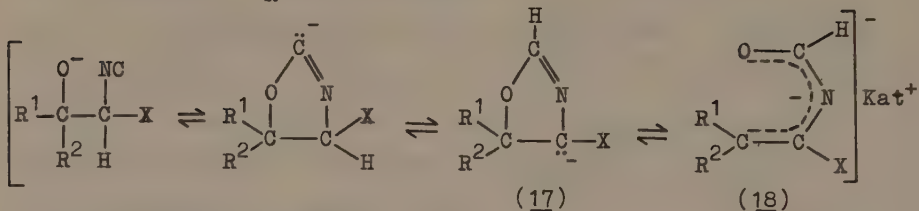
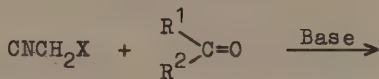
Ausbildung eines aromatischen Fünfringsystems kennzeichnet auch die Reaktionen von Osmium(II)-Komplexen dieses Isocyanids mit Aldehyden und Ketonen²⁹⁾.

"Freies", d.h. unkoordiniertes Tosylmethylisocyanid reagiert mit Dipolarophilen, wie z.B. Aldehyden, Ketonen, Heteroallen im protischen Medium vorwiegend zu den entsprechenden metallfreien Heterocyclen. Gänzlich anders verlaufen derartige Reaktionen jedoch im aprotischen Medium^{17, 30)}. Die Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen liefert jetzt nicht die erwarteten Oxazole, sondern letzten Endes die isomeren offenkettigen Alkenylformamide (19).

Nähere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus ergaben, daß das ursprünglich gebildete Oxazolinyl-Anion (17) selbst bei tiefen Temperaturen eine Ringöffnung zum "Pentadienyl-

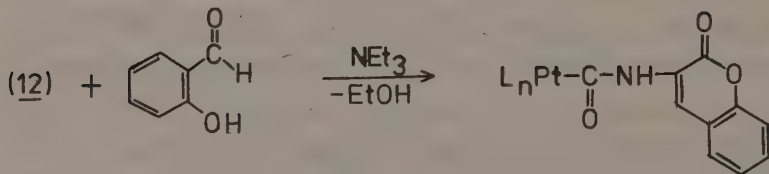
Anion" (18) erleidet, das durch anschließende Protonierung abgefangen werden kann⁴⁾ (Gl. 4).

(Gl. 4)



In der metallorganischen Chemie ist eine analoge "Formylaminomethylenierung" bisher nur bei der Umsetzung von (12) mit Triethylamin und Salicylaldehyd beobachtet worden (Gl. 5)^{23, 31}).

(Gl. 5)

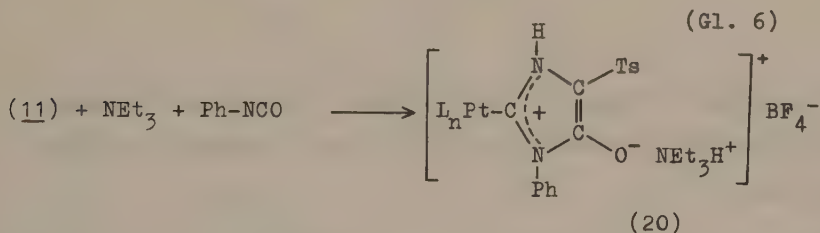


Bei Reaktionen von Isocyanidkomplexen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten erhielten wir keine Hinweise auf Formylaminomethylenierungen, deren Produkte problemlos anhand von IR- und ¹H-NMR-Messungen identifizierbar sein sollten.

I.2.2. Cycloadditionen von Isocyanaten.

I.2.2.1. Phenylisocyanat.

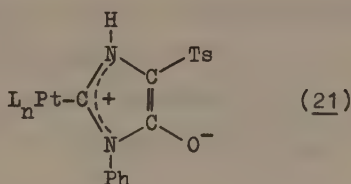
Isocyanate sind verschiedentlich als 1,3-Dipolarophile verwendet worden³²⁾. Entsprechend addiert sich Phenylisocyanat in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triethylamin an (11), wobei ein gelbes Aceton- und Dichlormethan-lösliches mikrokristallines Produkt (20) entsteht, dessen Konstitution wir zunächst nur versuchsweise formulieren (Gl. 6).



Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektren weisen auf eine zusätzlich 1 Mol [NEt₃H][BF₄] enthaltende Spezies hin, deren stöchiometrische Zusammensetzung sich auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht ändert. Eine rein mechanische Mischung zweier Substanzen scheidet somit aus.

Ein [NEt₃H][BF₄]-freies Produkt (21) wird erst durch Behandlung von (20) mit Wasser erhalten. Dazu wird die Substanz in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und mit einem etwa zwanzigfachen Wasserüberschuß eine Nacht lang stark gerührt. Da [NEt₃H][BF₄] in Wasser sehr viel löslicher ist als in Dichlormethan, wird es aus dem Komplex (20) entfernt und praktisch quantitativ in der wäßrigen Phase angerei-

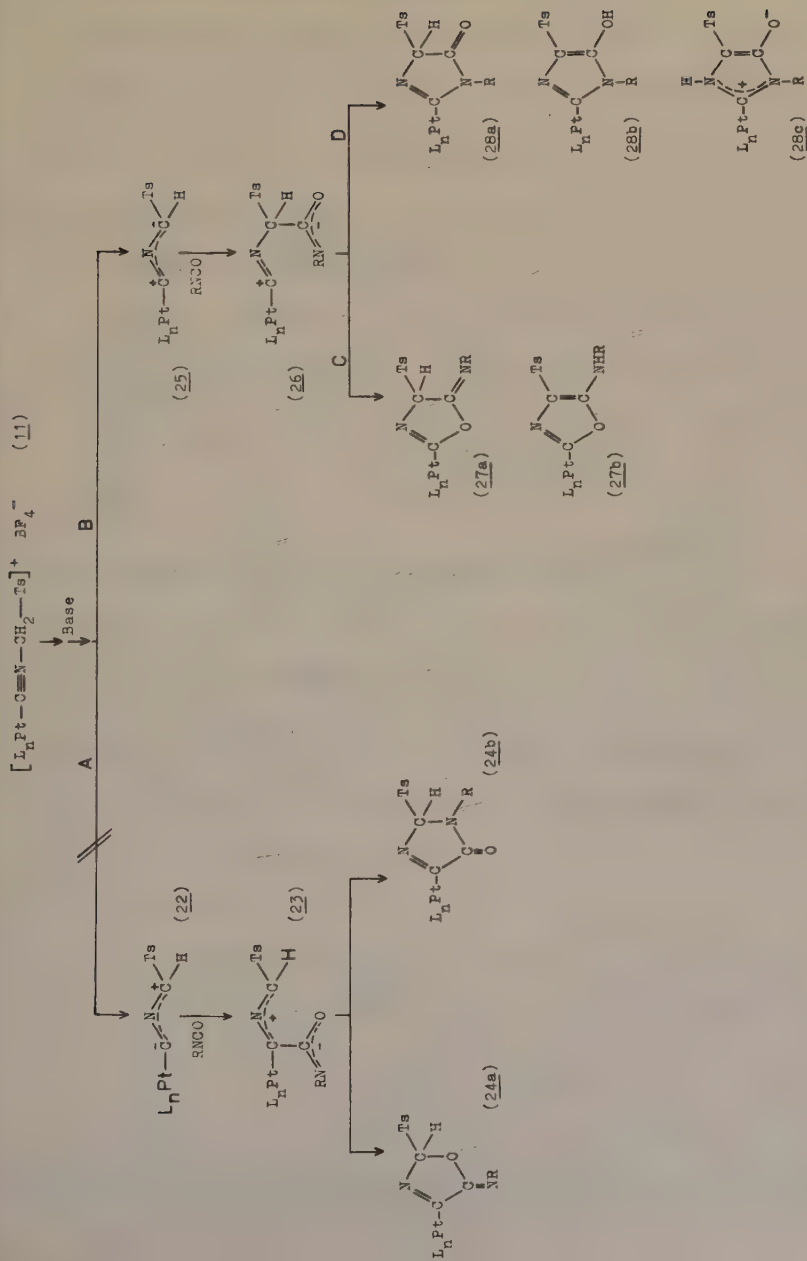
chert. Diese wird von der Dichlormethanphase, die den jetzt neutralen, Wasser-unlöslichen Komplex (21) enthält, abgehebert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat kann (21) in Form glänzender, deutlich quaderförmiger Kristalle erhalten werden.



Zur Rationalisierung der Struktur des neu gebildeten Liganden in (20) und (21) diskutieren wir die Reaktionsmöglichkeiten in Schema 3.

Regioisomere mit der Tosylfunktion in 2-Position (vgl. (24a) und (24b)), wie sie analog bei Reaktionen des freien (p-Tolylthio)methylisocyanids vereinzelt auftreten^{18, 33}), sind mit Sicherheit auszuschließen. Bei Platin-koordinierten α -metallierten Isocyaniden sind nucleophile und elektrophile Reaktionszentrum so eindeutig festgelegt (vgl. Einleitung), daß das eintretende Dipolarophil nur die in Reaktionsweg B (Schema 3) angegebene Orientierungsmöglichkeit hat.

Generell ist jedoch bei Cycloadditionen von unsymmetrischen Heteroallen wie z.B. Isocyanaten an α -metallierte Isocyanidkomplexe mit der Bildung konstitutionsisomerer Produkte - hier Imidazolen und Oxazolen - zu rechnen. Die Reaktionswege C und D in Schema 3 verdeutlichen diese "Zweigleisigkeit"

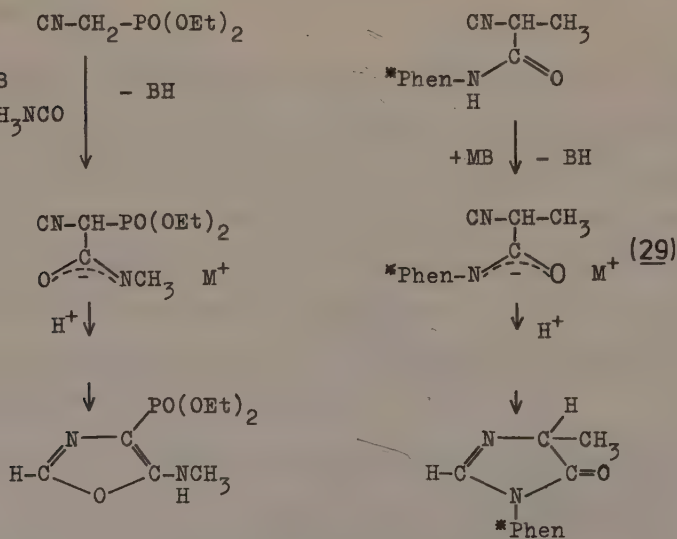


Schema 3: Reaktionsvarianten bei der Umsetzung von (11) mit Basen und Isocyanaten.

der Reaktion.

So berichtet z.B. van Leusen über Cycloadditionen von Isothiocyanaten an "freies" Tosylmethylisocyanid, bei denen abhängig von Lösungsmittel, Base und Rest R des Isothiocyanats 5-Mercaptoimidazole und 5-Aminothiazole in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erhalten werden¹⁸⁾.

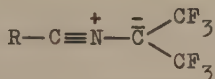
Ähnliche Beobachtungen ergaben sich aus Untersuchungen von Schöllkopf und Mitarbeitern: Mit Methylisocyanat reagiert Isocyanmethylphosphonsäureester unter Basenzusatz zum Oxazol³⁴⁾, während das N-metallierte 2-Isocyanocarbonsäureamid (29), mit einem chiralen Substituenten am N-Atom, "über den Stickstoff" zum Imidazolinon cyclisiert³⁵⁾ (Schema 4).



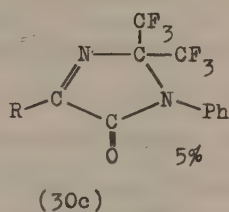
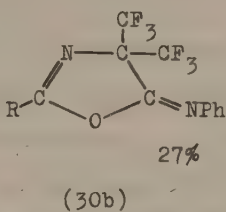
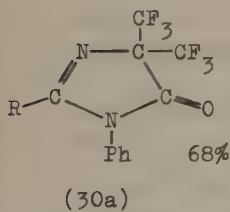
M = Metall; B = Base; *Phen = (S) $\begin{array}{c} \text{-CH-Ph} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Schema 4: Cyclisierung "über den Sauerstoff" bzw. "über den Stickstoff" zu Oxazol- bzw. Imidazolininderivaten.

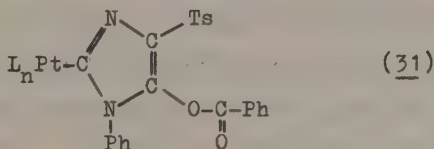
Cycloadditionen von Phenylisocyanat an Bis(trifluormethyl)-substituierte Nitrilylide des Typs



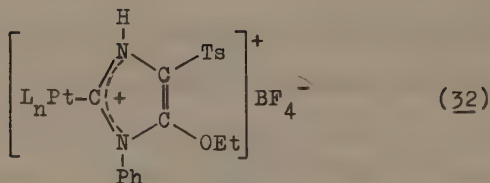
zeigen nur geringe Seitenselektivität³⁶⁾ und verlaufen auch nicht immer regiospezifisch. Im Fall von $\text{R} = \text{p-ClC}_6\text{H}_4$ z.B., erhält man die Isomeren (30a-c)³⁷⁾.



Daß die Cycloaddition von Phenylisocyanat an (11) über die $\text{C}=\text{N}$ Bindung verläuft, d.h. daß sich an Stelle eines 5-Amino-oxazol- ein Imidazol-5-ol-Ligand bildet, konnten wir durch Umsetzung von (21) mit Benzoylchlorid beweisen: Das vergleichsweise harte Elektrophil liefert erwartungsgemäß ein am "Enolat-Anion" acyliertes Produkt (31), dessen hohe IR-Bande bei 1762 cm^{-1} mit einer Ester-, nicht jedoch mit einer Amidfunktion vereinbar ist³⁸⁾.



Mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat ist (21) am Enolatsauerstoff zum salzartigen Komplex (32) ethylierbar.



Das im ^1H -NMR-Spektrum bei relativ hohem Feld erscheinende OCH_2CH_3 -Signal läßt auf einen im Vergleich zur Estergruppe (vgl. Abschn. I.4.1.1, S. 68, (65a), (65b)) schwächeren Entschirmungseffekt der Tosylgruppe schließen.

Für den Imidazol-Liganden in (21) bzw. (20) lassen sich weiterhin mehrere tautomere Formen angeben (Schema 3). Gegen eine Imidazolinon-Struktur (28a) sprechen sowohl das IR- (es enthält keine Bande eines cyclischen Amids, die bei etwa 1700 cm^{-1} zu erwarten wäre^{39, 40)}), als auch das ^1H -NMR-Spektrum, in dem ein dem C-4-Proton entsprechendes Signal fehlt.

Wesentlich stabiler sollten die zu (28a) tautomeren Formen (28b) und (28c) sein, da beide ein aromatisches 6π -Elektroensystem enthalten. Die Favorisierung der Betain-Form (28c) ergibt sich zwanglos aus der Acidität des Enolprotons und der Basizität des Stickstoffatoms in 3-Position.

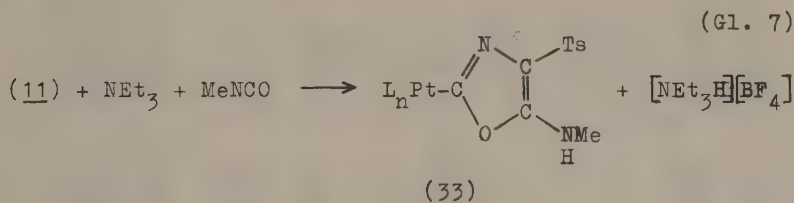
Die in den IR-Spektren von (20) und (21) enthaltene starke und zumeist strukturierte Bande um 1650 cm^{-1} ordnen wir einer Ringschwingung des Heteroaromaten zu, die besonders bei Hydroxyderivaten stickstoffhaltiger Fünfringheterocyclen auffallende Intensität besitzt⁴¹⁾. Ihre unerwartet hohe Frequenzlage - Ringschwingungen metallfreier Hydroxyimidazole erreichen maximal 1620 cm^{-1} - läßt sich möglicherweise

mit einer Kopplung mit der NH-Deformationsschwingung erklären⁴²⁾ (Tab. 3, S. 24).

I.2.2.2. Methylisocyanat.

Cycloadditionen von Isocyanaten an α -CH-acide Isocyanide über die C=O Bindung unter Ausbildung eines Oxazol-Gerüsts sind eher die Ausnahme als die Regel.

Dennoch konnten wir bei der Umsetzung von (11) mit Methylisocyanat in Gegenwart von Triethylamin einen Komplex (33) in 17%iger Ausbeute isolieren, der offenbar einen Oxazol-2-ato-Liganden enthält (Gl. 7).



Ein erster Hinweis auf einen im Vergleich zur Umsetzung von (11) mit Phenylisocyanat andersartigen Reaktionsverlauf ergibt sich aus der Tatsache, daß nun sofort ein kristallines, acetununlösliches Produkt anfällt, in dessen IR-Spektrum die typischen $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -Banden fehlen (Tab. 3).

Das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 4) zeigt im Bereich 2,2 bis 2,4 ppm ein zunächst nicht interpretierbares, dublettähnliches Signal, dessen Integrationswert von sechs Protonen jedoch eine Überlagerung von Arylmethyl- und Aminomethylsignal vermuten läßt.

Eine Entschlüsselung dieses Signals ist mit Hilfe des ^1H -

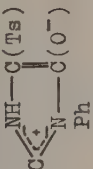
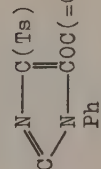
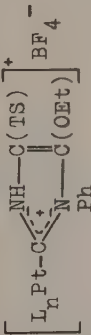
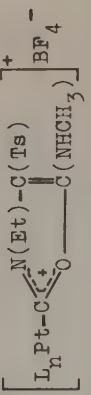
Tabelle 3: Charakteristische Schwingungsbanden in den IR-Spektren (cm^{-1}) der Verbindungen

(14a), (14b), (15a), (15b), (20), (21), (31), (32), (33) und (34).

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{"Carben"})$ bzw. Ring- schwingg.	$\nu(\text{SO}_2)$	Sonstige
(<u>14a</u>) $\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}) \end{array}$	a	1545vs	1328s 1145s	1085vs [$\nu_{\text{S}}(\text{NCO})$]
(<u>14b</u>) $\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}^*) \end{array}$ c)	b	1545vs	1325m 1145s	
(<u>15a</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}) \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$	a	1545vs	1345w 1140vs	$3410\text{m} [\nu(\text{OH})]; 1085\text{vs}$ $[\nu_{\text{S}}(\text{NCO})]$.
(<u>15b</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}) \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$	a	1518vs	1333s 1152vs	1060vs, b [$\nu(\text{BF}_4)$]
(<u>15b</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}^*) \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$	b	1520vs	1335m 1155s	
(<u>20</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}) \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$	a	1515vs	1337s 1155vs	3380m, b [$\nu(\text{OH})$]; 1055vs, b [$\nu(\text{BF}_4)$].
(<u>20</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}(\text{Ph}^*) \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$	b	1515vs	1337m 1157s	1055vs, b [$\nu(\text{BF}_4)$]
(<u>20</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{C}(\text{O}^-) \text{Ph} \end{array} \right]^+ \text{NEt}_3\text{H}^+ \text{BF}_4^-$	a	1675sh, 1640vs	1330w 1135s	2690w, 2500 [$\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)$]; 1055vs, b [$\nu(\text{BF}_4)$].
(<u>20</u>) $\left[\text{L}_n \text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{Ts}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{C}(\text{O}^-) \text{Ph} \end{array} \right]^+ \text{NEt}_3\text{H}^+ \text{BF}_4^-$	b	1655sh 1640vs	1330m 1135s	1055vs, b [$\nu(\text{BF}_4)$]

(Ph*) = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-oOH}$.

Tabelle 3 (Fortsetzung):

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{"Carben"})$ bzw. Ring- schwingg.	$\nu(\text{SO}_2)$	Sonstige
(21) 	a 3280m b 3405m 3275m	1662vs 1660vs	1332w 1135vs 1332m 1135s	
(31) 	a	1695w 1612m 1535w	1330m 1151s	1762s [$\nu(\text{C=O})$]
(32) 	a 3490m 3150m b 3150m	1632vs 1622sh 1615s	1312w 1157s 1330w 1158s	1055vs, b [$\nu(\text{BF}_4^-)$]
(33) 	a 3425w b 3410m	1640vs 1635vs	1335w 1135s 1330w 1135s	
(34) 	a 3370m b 3395m	1672vs 1670vs	1328s 1145s 1327w 1145s	1055vs, b [$\nu(\text{BF}_4^-)$] 1060vs, b [$\nu(\text{BF}_4^-)$]

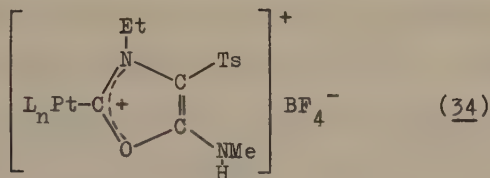
a) KBr; b) Lösung (CH_2Cl_2); c) Festkörper- und Lösungsspektrum nur unwesentlich verschieden.

Tabelle 4: ^1H -NMR-Daten (δ -Werte [ppm], CDCl_3 , 60 MHz) von (14a,b), (15b), (20), (21), (32) bis (34).

	C_6H_5 , C_6H_4	$-\text{pCH}_3$	Sonstige
<u>(14a)</u>	8,1-6,3(m, 39H)	2,47(s, 3H)	4,28(d, $\approx\text{CH}$, 1H) J8,4 Hz; 3,49(d, $\approx\text{CH}$, 1H).
<u>(14b)</u>	7,8-6,5(m, 38+1H) ^a	2,37(s, 3H)	4,40(d, $\approx\text{CH}$, 1H) J8,2 Hz; 3,00(d, $\approx\text{CH}$, 1H).
<u>(15b)</u>	8,0-6,4(m, 38+1H) ^a	2,39(s, 3H)	9,5(s, b, NH, 1H). 5,10(d, $\approx\text{CH}$, 1H) J11,6 Hz; 4,17(d, $\approx\text{CH}$, 1H).
<u>(20)</u>	7,7-7,0(m, 39+1+1H) ^b	2,39(s, 3H)	3,04(q, N[CH_2CH_3] ₃ H, 6H) J7,0 Hz; 1,15(t, N[CH_2CH_3] ₃ H, 9H).
<u>(21)</u>	7,8-6,9(m, 39+1H) ^a	2,41(s, 3H)	
<u>(32)</u>	8,1-6,8(m, 39+1H) ^a	2,50(s, 3H)	3,80(q, CH_2O , 2H) J7,0 Hz; 1,07(t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, 3H).
<u>(33)</u>	8,0-7,0(m, 34H)	2,33(s) ^c	5,03(q, NHCH_3 , 1H) J5,5 Hz; 2,30(d, d^c , NHCH_3).
<u>(34)</u>	7,8-7,3(m, 34H)	2,48(s, 3H)	6,22(q, NHCH_3 , 1H) J5,0 Hz; 2,74(d, NHCH_3 , 3H). 3,81(q, CH_2N , 2H) J7,5 Hz; 1,01(t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, 3H).

a) einschließlich OH- bzw. NH-Signal; b) einschließlich NH- und $\text{NET}_3\text{-H}$ -Signal; c) NHCH_3 - und $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{pCH}_3$ Signal teilweise überlagert, insgesamt 6H.

NMR-Spektrums der ethylierten Verbindung (34) möglich.



Die Differenz der chemischen Verschiebungen von Arylmethyl- und Aminomethylgruppe ist jetzt ausreichend groß, um erstere als Singulett, letztere als Dublett ($J = 5,5 \text{ Hz}$) erkennen zu lassen. Daß diese Dublettaufspaltung durch ein vicinales NH-Proton verursacht wird, ist durch Spinentkopplung beweisbar: Strahlt man die Resonanzfrequenz des dem NH-Proton zugeordneten Signals ein, so wird die Dublettaufspaltung aufgehoben, die Aminomethylprotonen erscheinen als Singulett. Das Experiment ist umkehrbar: Strahlt man die Resonanzfrequenz der Aminomethylprotonen ein, so ändert sich das NH-Protonensignal vom Quartett zum Singulett.

Das Auftreten des NH-Protons als zwar schlecht aufgelöstes, dennoch aber erkennbares Quartett³⁴⁾ schließt eine Ethylierung von (33) am exocyclischen N-Atom aus. Die gegenüber (33) erfolgte Tieffeldverschiebung der Aminomethylprotonen in der ethylierten Verbindung (34) erklärt sich aus dem Übergang vom anionischen zum neutralen Liganden.

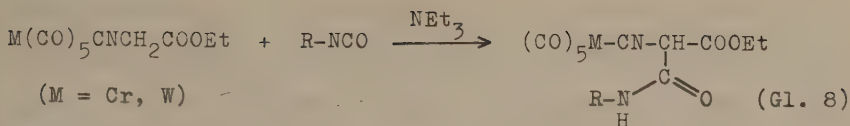
I.3. Reaktionen von $M(CO)_5CNCH_2COOR$ ($M = Cr, W; R = Et, Me$).

Die Reaktionsfähigkeit metallkoordinierter Isocyanide gegenüber Nucleophilen ist stark von der Oxidationsstufe des betreffenden Metalls abhängig. Während Isocyanide in Platin(II)-Komplexen bereitwillig Amine und sogar Alkohole zu Carbenliganden addieren, findet am gleichen Liganden in Chrom(0)-Komplexen wie $Cr(CO)_5CNR$ keine Reaktion statt. Stärker nucleophile Lithiumorganyle LiR greifen lediglich den Carbonylliganden unter Bildung von Carbenkomplexen vom Fischer-Typ, $Cr[C(O)R](CO)_5CNR$, an^{43,44}).

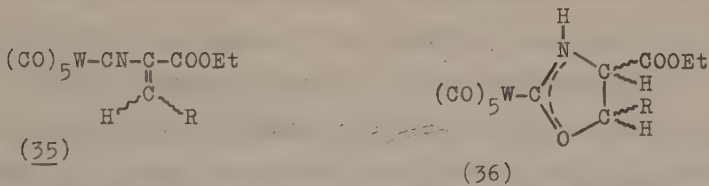
Diese Befunde stehen im Einklang mit dem von Chatt et al⁴⁵) gefundenen Zusammenhang zwischen der Reaktivität von Isocyanidliganden in Osmiumverbindungen und ihren $\Delta\nu(CN)$ -Werten^{*)}. Die durch Koordination von Carbethoxymethylisocyanid an das Pentacarbonylmetall(0)-Fragment hervorgerufene Verschiebung der $\nu(CN)$ -Absorption nach höheren Wellenzahlen beträgt nur 17 cm^{-1} ($M = Cr, W$) und spiegelt damit eine im Vergleich zum Platin(II)-Carbethoxymethylisocyanid-Komplex (12) ($\Delta\nu(CN) = 103\text{ cm}^{-1}$) geringe Aktivierung der Isocyangruppe wieder.

Es war deshalb zu erwarten, daß lediglich eine Addition der aktivierten Methylengruppe des Carbethoxymethylisocyanidliganden z.B. an Isocyanate ohne nachfolgende Cycloaddition über die Isocyanfunktion erfolgt (Gl. 8).

^{*)} $\Delta\nu(CN) = \nu(CN)_{\text{Isocyanidkomplex}} - \nu(CN)_{\text{freies Isocyanid}}$



Wie bereits früher beobachtet⁴⁶⁾, bleibt die Isocyanfunktion auch bei der Addition von Aldehyden an den Carbethoxymethylisocyanidliganden in (6b) erhalten: Hauptprodukt dieser Reaktion ist die Vinylisocyanidverbindung (35), während der Oxazolidinylidenkomplex (36) nur in geringer Menge entsteht.

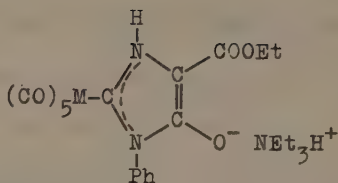
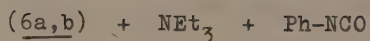


I.3.1. Cycloadditionen von Phenylisocyanat an $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ (M = Cr, W).

I.3.1.1. Synthese von Triethylammonium-imidazol-5-olat- chromat(O) und -wolframmat(O).

Bringt man Carbethoxymethylisocyanid(pentacarbonyl)chrom(O) oder -wolfram(O) (6a) bzw. (6b) mit Phenylisocyanat und Triethylamin zur Reaktion, so sind bis zum völligen Verschwinden der $\nu(\text{CN})$ -Absorption des Ausgangskomplexes wesentlich längere Reaktionszeiten als bei den entsprechenden Platin(II)-Komplexen (vgl. Abschn. I.2. und I.4.) vonnöten (Gl. 9).

(Gl. 9)



(37a): $\text{M} = \text{Cr}$

(37b): $\text{M} = \text{W}$

Die IR-Spektren der Produkte (37a) und (37b) stützen insgesamt die Annahme über Reaktionsweg und Struktur, wobei das Fehlen der charakteristischen Gruppenfrequenzen bei 2180 cm^{-1} [$\nu(\text{CN})$] und 2220 cm^{-1} [$\nu(\text{NCO})$] mehr Aussagekraft besitzt, als die neu hinzukommenden Banden im Bereich zwischen 1720 und 1400 cm^{-1} , in den die antisymmetrischen Valenzschwingungen der Ester- [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{-Ester})$] und Carbengruppierung [$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$], die $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingung und diverse Ring- und Phenylbanden fallen.

In den Lösungs-IR-Spektren (Dichlormethan) von (37a) und (37b) tritt die $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{-Ester})$ -Absorption der jetzt konjugierten Estergruppe bei etwa 1695 cm^{-1} auf und ist damit gegenüber der Lage in den Ausgangskomplexen (6a) und (6b) um etwa 60 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben (Abb. 2). Eine zweite, neu entstandene, starke Bande bei jeweils etwa 1605 cm^{-1} ordnen wir analog den in I.2.2.1 diskutierten IR-Spektren von carbenoiden Platin(II)-Heterocyclenkomplexen einer Ringstreckschwingung zu (Tab.7, S. 40).

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden des $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragments - sie sind auf der Grundlage einer lokalen C_{4v} -Symmetrie als $\text{A}_1^{(2)-}$, B_1- , $\text{A}_1^{(1)-}$,

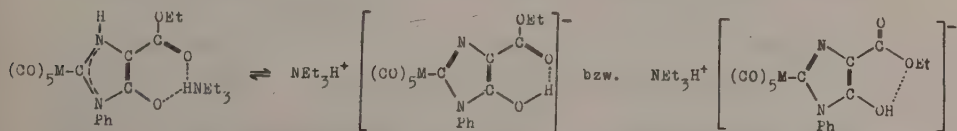
E-Schwingungen interpretierbar⁴⁷⁾ .. zeigen die gegenüber den Ausgangskomplexen (6a) und (6b) erwartete Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen (Tab. 6), wobei die Schärfe und hohe Intensität der $A_1^{(2)}$ -Banden bei etwa 2050 cm^{-1} einen zusätzlichen Hinweis auf die carbenartige Struktur der Liganden in (37a) und (37b) geben.

Eine Konzentrationsabhängigkeit des IR-Bandenmusters wurde nicht festgestellt.

Ein überraschendes Bild bieten die Festkörperspektren (KBr, Nujolsuspension) von (37a) und (37b). Im Fall von (37a) nimmt die ursprünglich bei 1605 cm^{-1} beobachtete Bande an Intensität zu, wird schärfer und wandert nach 1608 cm^{-1} . Statt der im Lösungsspektrum sehr starken 1695 cm^{-1} -Bande tritt eine wesentlich schwächere Bande bei 1650 cm^{-1} auf (vgl. Abb. 2). Dieser Festkörpereffekt erwies sich als reversibel^{*)}.

Über ähnlich drastische Unterschiede zwischen Festkörper- und Lösungs-IR-Spektrum wird im Fall von Ethyl-acetoacetato-Metallkomplexen berichtet⁴⁸⁾ (vgl. z.B. IR-Banden von $\text{Mg}(\text{etac})_2$ in Abb. 2). Das weitgehend analoge IR-Verhalten zwischen Metallverbindungen des Acetessigesters und Komplexen des Typs (37) wird aus der Gegenüberstellung beider Strukturen voll verständlich (Abb. 3).

*) Möglicherweise spielen beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand Isomerisierungen (Tautomerisierungen) der Art



eine Rolle. (Für diesen Hinweis danke ich Herrn Prof. Dr. J. El-

lermann)

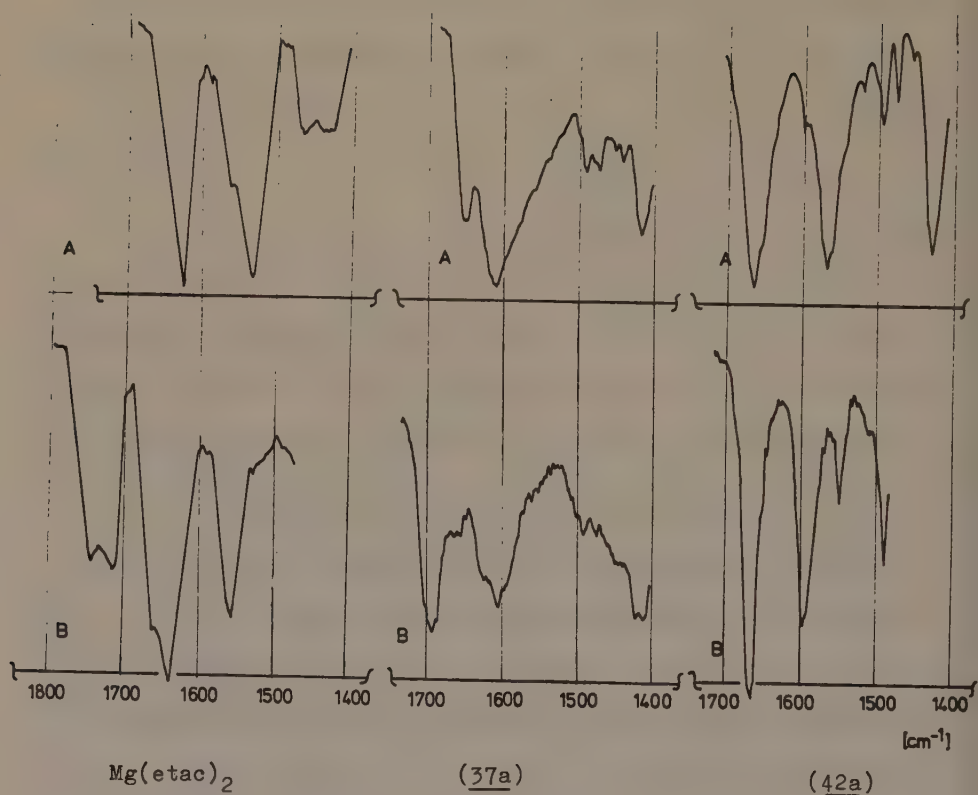
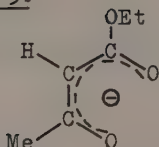
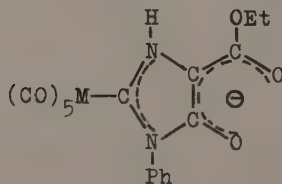


Abb. 2: Ausschnitte aus den Festkörper- (A) und Lösungs-IR-Spektren (B) von Mg(etac)_2 , $(37a)$ und $(42a)$.

Abb. 3:



Anion des Acetessig-
esters.



Anion der Verbindung $(37a)$
bzw. $(37b)$.

Die unter diesem Aspekt als Derivate des Acetessigesters aufzufassenden Carbenkomplexe (37a) und (37b) sollten wie dieser in der Lage sein, mit geeigneten Metallionen Sechsring-Chelatstrukturen zu bilden.

Versuche, das Kation in (37a) gegen Mg^{2+} auszutauschen, führten zu kristallinen Produkten (38), deren IR-Spektren (KBr) mit dem in Abb. 4 angegebenen Strukturvorschlag vereinbar sind (vgl. auch Tab. 5).

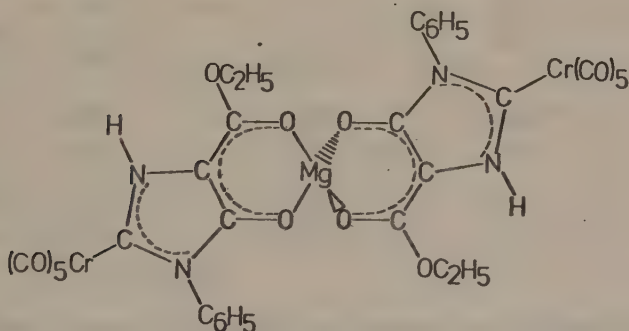


Abb. 4: Strukturvorschlag für Verbindung (38).

Die Zuordnung der Banden im Bereich von 1200 bis 1700 cm^{-1} erfolgt in Anlehnung an die Diskussion der Schwingungsspektren von β -Diketon-Metallchelaten⁴⁹⁾, sowie von Ethylacetoacetatopalladium(II)-Komplexen⁵⁰⁾. Während in früheren Arbeiten die ersten vier intensiven Banden von 2,4-Pentandionato-Metallverbindungen empirisch und vielfach widersprüchlich $\nu(C=C)$ - und $\nu(CO)$ -Schwingungen des Chelatsystems zugeschrieben bzw. undifferenziert als charakteristische

Tabelle 5: Charakteristische IR-Banden (KBr; cm^{-1}) der Produkte aus den Reaktionen von (37a) mit Mg^{2+} [(38)] und Li^+ [(39)] .

Zum Vergleich sind die entsprechenden Banden von (37a) und von $\text{Mg}(\text{etac})_2$ ⁴⁸⁾ angegeben.

	$\nu_{\text{as}}(\text{COOEt})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$, Ringschwingg. ?	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$, $\nu_{\text{s}}(\text{COOEt})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$?
$\text{Mg}(\text{etac})_2$	1635s	1535s	1279s
(<u>37a</u>)	1650m	1608vs 1415m	1275m, 1255m, 1160s
(<u>38</u>)	1660s	1575m 1440s	1260m
(<u>39</u>)	1665s	1585s 1430s	1265m, 1205m, 1085m

Valenzschwingungen des ganzen Chelatrings betrachtet wurden⁵¹⁻⁵⁴⁾, ergaben insbesondere Isotopenmarkierungen (^{13}C , ^{18}O , ^2H) an solchen Verbindungen eindeutig einen hohen $\nu(\text{CO})$ -Charakter der Bande bei $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 49).

Entsprechend sind die höchsten Banden von Magnesiumkomplexen des Acetessigesters antisymmetrischen Valenzschwingungen der Estergruppe zuzuordnen. Die auffallend verschiedene Lage der zweiten Bande (1575 cm^{-1} bei (38), 1608 cm^{-1} bei (37a) gegenüber 1535 cm^{-1} in $\text{Mg}(\text{etac})_2$), die einer antisymmetrischen Streckschwingung des ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) Gerüsts des Chelatrings (+ $\nu(5\text{-Ring})$?) entspricht, erklärt sich aus der Tatsache, daß die C_3 -Kette zugleich Teil des aromatischen Fünfringsystems ist.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß auch Valenzschwingungen des carbenoiden Fünfrings in diesen Bereich fallen können.

Auch das Produkt (39) aus der Umsetzung von (37a) mit Lithiumhydroxid in Dichlormethan, dessen Elementaranalyse den vollständigen Austausch von NEt_3H^+ gegen Li^+ anzeigt, fügt sich IR-spektroskopisch in das Gesamtbild (Tab. 5), wenn- gleich die Unterschiede zwischen den IR-Spektren der festen und gelösten Substanz hier weit weniger deutlich sind, als im Fall der Triethylammoniumverbindungen (37a) und (37b).

Für die in Form von schwach gelben, nadeligen Kristallen anfallende Verbindung (39) schlagen wir eine Struktur ähnlich der des Bis(ethyl-acetoacetato)lithium(I) ⁵⁵⁾ vor (Abb. 5).

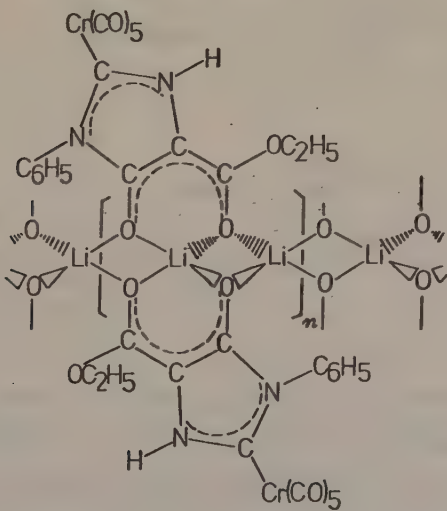
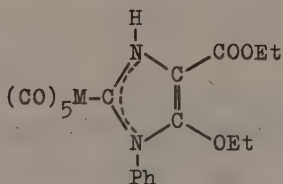


Abb. 5: Strukturvorschlag für Verbindung (39).

I.3.1.1.1. Ethylierung der Produkte.

Im Bemühen, die für die Komplexe (37a) und (37b) vorgenommene Strukturzuordnung zu bestätigen, versuchten wir, diese durch geeignete Derivatisierung zusätzlichen Meßmethoden (z.B. Massenspektroskopie) zugänglich zu machen und zugleich die IR-Interpretation dadurch zu erleichtern.

Als einfache und erfolgreiche Methode hierfür erwies sich eine Alkylierung der exocyclischen Olat-Funktion. Die IR-Spektren der mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat ethylierten Komplexe (40a) und (40b) weisen nun in der Tat Merkmale eines Systems mit stärker lokalisierten Doppelbindungen auf. Die jeweils starken Banden bei etwa 1710, 1630 und 1410 cm^{-1} stimmen dabei durchaus mit vergleichbaren carbalkoxy- und alkoxy-substituierten Fünfring-Heterocyclen überein^{56,57}) (Tab. 7). Die bei (37a) und (37b) festgestellte drastische Verschiedenheit zwischen Festkörper- und Lösungsspektrum ist nicht mehr gegeben.



(40a): M = Cr

(40b): M = W

Aus dem Ramanspektrum von (40a) ergeben sich keine weiteren Erkenntnisse. Der Bereich 1750 bis 1600 cm^{-1} gleicht bezüglich der Lage und der Intensitätsverteilung der Banden dem IR-Spektrum.

In den Massenspektren von (40a) und (40b) (in Tab. 6 wird exemplarisch für die Komplexe (40a) und (40b) das Fragmentierungsverhalten von (40a) aufgeführt) sind die jeweiligen Molekülpeaks mit den charakteristischen Isotopenmustern deutlich ausgeprägt. Der sukzessiven Abspaltung der fünf CO-Gruppen folgt sowohl die Fragmentierung des Liganden - es treten hauptsächlich COOEt- und OEt-freie Bruchstücke auf - als auch dessen Abspaltung als intakter Heterocyclus.

Tabelle 6: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{L} = \overline{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{COOEt})\text{C}(\text{OEt})\text{NPh}}$ [(40a)], bezogen auf ^{52}Cr .

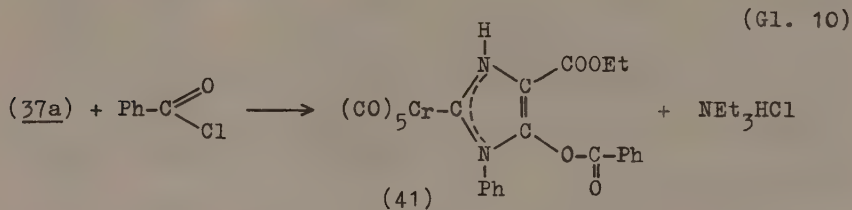
Fragment	m/e	rel. % Int.	Fragment	m/e	rel. % Int.
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	452	19	$[\text{CrL}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$	284	3
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	424	3	$[\text{CrL}-\text{OEt}]^+$	267	16
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}-\text{H}_2\text{O}]^+$	406	1	$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}-\text{COOEt}]^+$	260	6
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	396	3	L^+	239	33
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	368	8	$[\text{CrL}-\text{COOEt}]^+$	232	6
$\text{Cr}(\text{CO})_1\text{L}^+$	340	50	$[\text{CrL}-\text{OEt}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$		
CrL^+	312	100	$[\text{L}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$		
$[\text{Cr}(\text{CO})_1\text{L}-\text{OEt}]^+$	295	2			

Die ^1H -NMR-Spektren von (40a) und (40b) enthalten neben den Signalen der NH- und Phenylprotonen jeweils zwei überlagerte Triplets und Quartetts, die nach den Integrationswerten und chemischen Verschiebungen den COOEt- und OEt-Gruppen zuzuord-

nen sind (Tab. 8). Die chemische Verschiebung der überlagerten Quartetts im Bereich von 4,5 ppm spricht dabei gegen das Vorliegen einer N₃-Gruppierung und stützt eine Isocyanataddition über die CN-Doppelbindung.

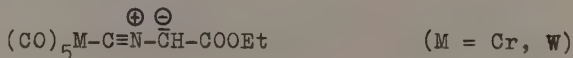
I.3.1.1.2. Acylierung des Chromkomplexes.

Ein weiteres Indiz für die Imidazolstruktur des Liganden in (37a) bzw. (37b) liefert hier wiederum ein Acylderivat (vgl. Abschn. I.2.2.1). Aus der Umsetzung von (37a) mit Benzoylchlorid (Gl. 10) wird ein kristallines Produkt erhalten, dessen hohe IR-Bande bei 1770 cm⁻¹ mit einer Amidfunktion nicht vereinbar ist (Tab. 7).



I.3.1.2. Synthese von Lithium- und Kalium-imidazol-5-olat-chromat(O) und -wolframat(O).

Die zur Initiierung von 1,3-dipolaren Cycloadditionen notwendige Zwischenstufe "Metall-Nitrilylid"



ist mit der relativ schwachen Base Triethylamin sicher nur in

sehr geringen Stationärkonzentrationen erhältlich. Andererseits finden sich nur vereinzelt Literaturangaben über den Einsatz von Triethylamin in der Chemie der freien α -CH-aciden Isocyanide⁵⁷⁾.

Die Anwesenheit eines Pentacarbonylmetall-Fragments sollte die Verwendung starker Basen zur Erzeugung der aktiven Zwischenstufe "Metall-Nitrilylid" ausschließen (vgl. Abschn. I.3, S. 28). Dennoch reagiert (6a) mit Phenylisocyanat in Gegenwart stöchiometrischer Mengen n-Butyllithium, bzw. Kalium-tert.-butanolat im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition. Aufgrund der relativ großen Anionen dieser Basen und speziell wegen der Sperrigkeit der tert.-Butanolat-Gruppe sollte die Möglichkeit eines nucleophilen Angriffs an den CO-Liganden herabgesetzt sein (Gl. 11).

Die Umsetzung von (6a) mit n-Butyllithium und Phenylisocyanat wird bei etwa -65°C durchgeführt; anschließend läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Wegen der im Vergleich zu Triethylamin wesentlich stärkeren Basizität wurde statt Dichlormethan das weniger basenempfindliche THF als Lösungsmittel verwendet.

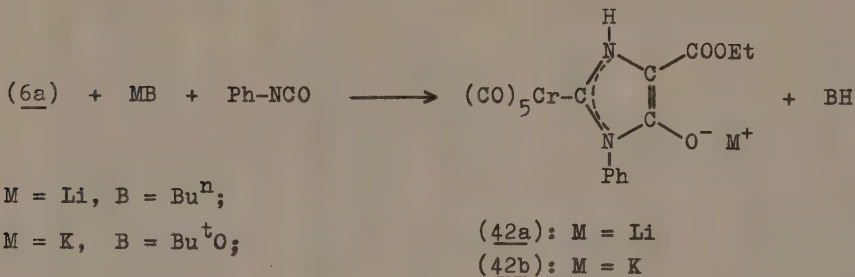
Daß dennoch Nebenreaktionen auftreten, ist aus der sich während der etwa zweistündigen Reaktionszeit vertiefenden Schwarzfärbung der Reaktionslösung und am Erscheinen mehrerer Banden im $\nu(\text{CO-A}_{\text{f}}[2])$ -Bereich der während der Reaktion aufgenommenen IR-Spektren ersichtlich. Angesichts dieser wenig ermutigenden Situation war es deshalb völlig überraschend, daß als Hauptprodukt die erwartete Verbindung (42a) in etwa 60%iger Ausbeute erhalten wurde, und zwar in Form farbloser, prachtvoll

Tabelle 7: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (37a,b), (40a,b), (41) und (42a,b).

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	Schwingungen des heterocyclischen Liganden	Sonstige
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{O}^-) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>37a</u>)	a 3280m	2050m, 1967s, 1905vs, 1880vs	1650m, 1608vs, 1415m, 1276m, 1259m, 1163s, 1060s	2630m, b, 2493 m [$\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)$]
$(\text{CO})_5\text{W}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{O}^-) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>37b</u>)	b 3455w	2050m, 1962m, 1920vs, 1885sh	1695vs, 1663sh, 1605s, b	
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{O}^-) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>37b</u>)	a 3280m	2050m, 1960sh, 1900vs, 1880vs	1655m, 1610vs, 1412m, 1278m, 1258m, 1160m, 1147m, 1065s	2620w, b, 2480 w [$\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)$]
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{OEt}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>40a</u>)	b 3430m	2058m, 1962m, 1915vs	1690vs, 1668sh, 1600s, b	
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{OEt}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>40a</u>)	a 3315s	2060s, 1970sh, 1915vs, 1880vs	1715vs, 1630s, 1555m, 1410s, 1290s, 1180m, 1168sh, 1095s	
$(\text{CO})_5\text{W}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{OEt}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>40b</u>)	b 3430m	2055s, 1960sh, 1925vs, 1909sh	1720sh, 1708s, 1629s	
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{OEt}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>40b</u>)	a 3310m	2065m, 1943sh, 1915vs, 1870vs	1705s, 1625m, 1405s, 1280m, 1175m, 1090s	
$(\text{CO})_5\text{W}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{OEt}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>40b</u>)	b 3425w	2058s, 1968s, 1915vs	1715s, 1630m	
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{Ph}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>41</u>)	a 3300m	2060s, 1970sh, 1910vs, 1873s	1770s, 1715s, 1415s, 1242sh, 1230m, 1177w, 1010m	
$(\text{CO})_5\text{W}-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{Ph}) \\ \mid \\ \text{Ph} \end{array}$ (<u>41</u>)	b 3430w	2060s, 1920vs	1772s, 1725s	

glitzernder Kristalle, die sowohl von der Glaswand als auch vom Innern des Schlenkrohrs aus die schmutzig-schwarze Mutterlauge durchstrahlten.

(Gl. 11)



Das IR-Spektrum von (42a) gleicht weitgehend demjenigen der Verbindung (39), die durch Umsetzung von (37a) mit Lithiumhydroxid erhalten wurde. Die Phasenabhängigkeit der IR-Spektren ist gering (vgl. Abb. 2, S. 32). Von den dominierenden Banden bei 1665, 1570, 1430 und 1280 cm^{-1} (Tab. 7), die wir Schwingungen des gesamten heterocyclischen Liganden zuordnen, erfährt beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand nur die Bande bei 1570 cm^{-1} eine merkliche kurzwellige Verschiebung. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn das Lösungsmittel durch vorsichtiges Trocknen (10^{-3} Torr, 40°C) entfernt wird. Zur Strukturdiskussion sei auf die ausführlichen Überlegungen in Abschn. I.3.1.1 verwiesen.

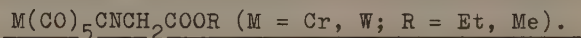
Verwendet man Kalium-tert.-butanolat als Base, so sind energischere Bedingungen nötig. Im Gegensatz zu den bei n-Butyllithium auftretenden drastischen Farbänderungen behält die Reaktionslösung (THF) auch nach vierstündigem Rückfließen eine lediglich schwach orange Färbung bei. Die nach entspre-

chender Aufarbeitung erhaltenen farblosen, kristallinen Produkte (42b) enthalten noch Lösungsmittel, das durch Trocknen nicht vollständig entfernt werden kann. Schärfere Bedingungen (10^{-3} Torr, 50°C) führen zu beginnender Zersetzung.

Strukturell sollten sich Analogien zu der Lithiumverbindung (42a) ergeben. Über die Röntgenstrukturanalyse einer Vergleichsverbindung K(etac) wird in der Literatur nicht berichtet. Stattdessen liegt die Struktur des Komplexes (Ethyl-acetoacetato)(18-crown-6)kalium(I) vor, in dem das Kaliumion an sechs Sauerstoffatome der "Krone" und an die beiden Sauerstoffatome des Ethyl-acetoacetations koordiniert ist⁵⁸).

Mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat lassen sich (42a) und (42b) zum neutralen Komplex (40a) ethylieren (vgl. Abschn. I.3.1.1.1, S. 36). Bemerkenswert ist der dadurch verursachte Frequenzanstieg der dominierenden Banden im Bereich 1700 bis 1250 cm.

1.3.2. Cycloadditionen von Methylisocyanat an



Wie in Abschn. I.2.2 ausgeführt, können Isocyanate den aus (11) freigesetzten 1,3-Dipol sowohl über die C=N- (Phenylisocyanat), als auch über die C=O-Doppelbindung (Methylisocyanat) aufnehmen. Für letztere Reaktion existieren in der Chemie der Metallfreien Isocyanide nur wenige Beispiele ³⁴⁾.

Im Folgenden sollen deshalb Umsetzungen weiterer Metallkomplexe α -CH-acider Isocyanide mit Methylisocyanat besonders eingehend untersucht werden.

Bei der Einwirkung von Methylisocyanat auf Pentacarbonyl(carb-ethoxymethylisocyanid)chrom(0) in Gegenwart verschieden starker Basen konnten keine definierten Produkte erhalten werden, obwohl während der Reaktion aufgenommene IR-Spektren für erfolgte Cycloadditionen sprachen. Gleichfalls ergebnislos verliefen Umsetzungen des Carb $\underline{\underline{methoxymethylisocyanid}}$ -Komplexes (7a) mit Methylisocyanat im Molverhältnis 1:1.

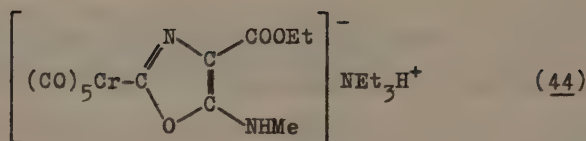
Dagegen reagierte (7a) und Triethylamin in Dichlormethan mit einem fünffachen Methylisocyanat-Überschuß bei Raumtemperatur zu einem Ether-unlöslichen, farblosen, kristallinen Produkt (Ausbeute 32%), dessen IR-Spektrum jedoch immer noch eine $\nu(CN)$ -Bande bei 2150 cm^{-1} aufwies. Ein Ringschluß zum carbenoiden Oxazol- bzw. Imidazol-Heterocyclus war somit auszuschließen, zumal auch eine Frequenzerniedrigung der $\nu(CO)$ -Banden, wie sie beim Übergang von Isonitril- zu Carbenkomplexen erwartet werden kann, nicht festgestellt werden konnte.

Die in fester Phase, wie in Lösung gleichen IR-Spektren enthalten weiterhin die charakteristischen Absorptionen einer NEt_3H^+ -Gruppe, und jeweils drei starke Banden im Bereich 1700 bis 1550 cm^{-1} (Tab.10).

Die Identifizierung dieses von (37a) und (37b) offensichtlich verschiedenen Reaktionsprodukts gelingt anhand der Elementaranalyse, die vier Stickstoffatome pro Molekül erfordert, und des überraschend signalarmen ^1H -NMR-Spektrums (Tab. 9). Letzteres enthält neben dem Triplett und dem Quartett der NEt_3H^+ -Gruppe nur ein Singulett, das sechs Protonen entspricht.

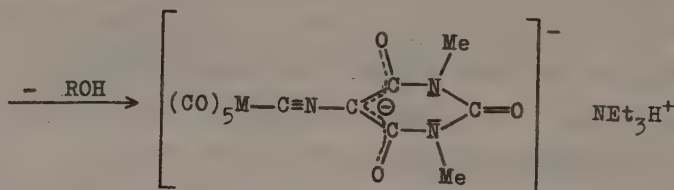
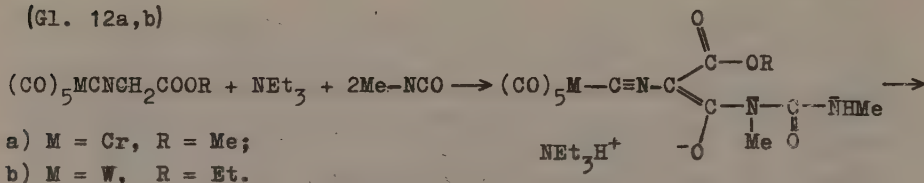
Die Struktur der Verbindung ergibt sich dann zwanglos zu (43a): Von vier vorhandenen Stickstoffatomen entfällt je eines auf die CN-Funktion und die NEt_3H^+ -Gruppe, die restlichen beiden werden von zwei Molekülen Methylisocyanat als zwei chemisch äquivalente NCH_3 -Gruppierungen eingebracht. Dagegen muß die Methoxygruppe der Esterfunktion aus dem Komplex entfernt worden sein, so daß die Reaktionsfolge in Gl. 12 plausibel erscheint.

Durch weitere Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erhält man ein zweites, etwas Ether-lösliches, gelbbraunes Produkt, dessen Reinigung jedoch selbst durch Chromatographie an Cellulose und Florisil nicht gelang. Hinweise auf ein cyclisches Produkt (44) gibt das IR-Spektrum. Die beim Übergang Festkörper/Lösung gleichbleibende Lage und Intensität der starken Banden bei 1705, 1625 und 1560 cm^{-1} (Tab.10) deutet auf einen 5-Aminooxazolato-Komplex hin.



Entsprechend Gl.12b sollte bei der Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{CH}_2\text{COOEt}/\text{Net}_3$ mit der fünffachen Menge Methylisocyanat Ethanol unter Bildung von (43b) eliminiert werden. In der Tat sind Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektrum mit Triethylammonium-(1,3-dimethyl-5-isocyanbarbiturato)pentacarbonyl-wolframat(0) vereinbar.

(Gl. 12a,b)



(43a): $\text{M} = \text{Cr}$

(43b): $\text{M} = \text{W}$

Die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOMe}/\text{Net}_3$ in purem Methylisocyanat sollte die "Gesamtaufnahmekapazität" des Systems an Methylisocyanat zeigen. Die Analysendaten des in 47%iger Ausbeute erhaltenen kristallinen Produkts sprechen jedoch wiederum für die Addition von nur zwei Molekülen Isocyanat pro Molekül $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOMe}$.

Das IR-Spektrum enthält neben den gegenüber der Ausgangsverbindung (7a) langwellig verschobene Absorptionen des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragments und den charakteristischen Net_3H^+ -Banden drei weitere starke Banden im Bereich 1700 bis 1600 cm^{-1} (Tab. 10). Im Gegensatz zu (43a) und (43b) tritt keine $\nu(\text{CN})$ -Bande auf. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich zwei weit auseinanderliegende Singulettts im Integrationsverhältnis 1:1, die unter Berücksichtigung des Stickstoffgehalts zwei nichtäquivalenten NCH_3 -Gruppen zugeordnet werden müssen. Wir schlagen deshalb die bicyclische Struktur (45) vor (Gl. 13).

(Gl. 13)

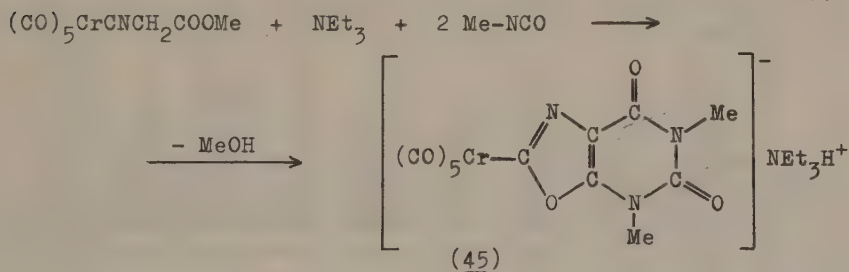
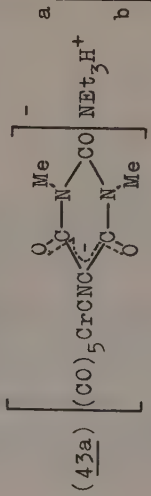
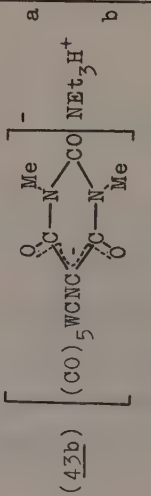
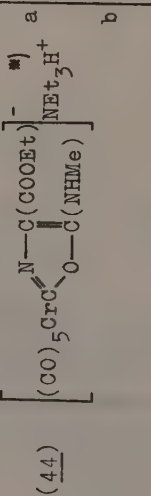
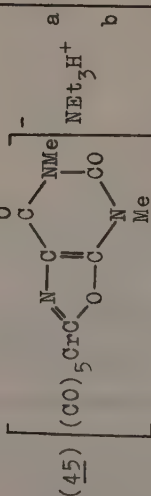


Tabelle 9: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (43a,b) und (45)^a.

	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ ^b	NCH_3
(43a)	3,32(q) ^{c,e} ; 1,48(t,9H) ^c	3,32(s) ^e
(43b)	3,30(q) ^e ; 1,45(t,9H) J7,2 Hz	3,30(s) ^e
(45)	3,30(q) ^{c,d} ; 1,45(t,9H) ^c	3,64(s,3H); 3,11(s) ^d

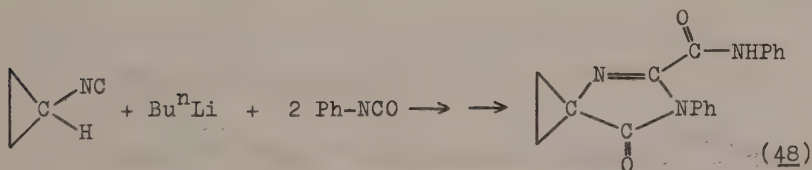
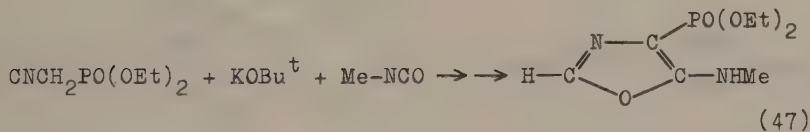
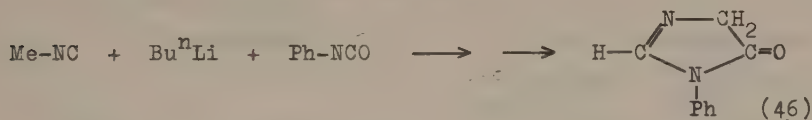
^a siehe Fußnote a) S.12; ^b Net_3H^+ -Signal nicht zu erkennen; ^c bei Cr-Komplexen sind die Net_3H^+ -Signale oft sehr schlecht aufgelöst, gut aufgelöste Signale treten dagegen bei den analogen W-Komplexen auf; ^d $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ -Signal teilweise von einem der NCH_3 -Signale überlagert, insgesamt 9H; ^e $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ -Signal von Signal der NCH_3 -Protonen überlagert, insgesamt 12H.

Tabelle 10: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (43a, b), (44) und (45).

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	Schwingungen d. heterocycl. Liganden	$\nu(\text{NET}_3\text{H}^+)$, Sonstige
(<u>43a</u>) 	a 2150s b 2150m	2060s, 1995m, 1930vs, b 2060s, 1995m, 1940vs	1690s, 1630s, 1580s, 1475m, 1435s 1690s, 1630s, 1590s	2710m, b, 2510w
(<u>43b</u>) 	a 2150m b 2150m	2060s, 1985sh, 1930vs 2060s, 1990m 1940vs	1690s, 1615sh, 1575s, 1465sh, 1435s 1688s, 1627s, 1592s	2710w, b, 2510w
(<u>44</u>) 	a 2150m b 2150m	2050s, 1980sh, 1920vs, b 2050s, 1975sh, 1925vs	1705s, 1625s, b, 1595sh, 1560m, 1470sh, 1445m 1702s, 1632s, 1603s, 1565m	2690w, 2505w; 3350w, b [$\nu(\text{NH})$] 3450w [$\nu(\text{NH})$]
(<u>45</u>) 	a 2150m b 2150m	2050m, 1973s, 1930vs, 1898vs, 1885sh 2055s, 1978w, 1928vs	1700s, 1630s 1705s, 1640m, 1607m	2640w, b, 2490w

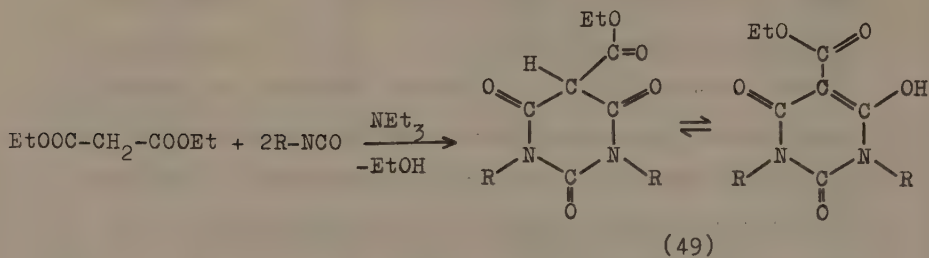
a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2); (*) Konstitution von (44) wird nur IR-spektroskopisch diskutiert.

Über Umsetzungen von Isocyanaten mit "freien" α -CH-aciden Isocyaniden wurde nur wenig berichtet. So entsteht aus Lithium-methylisocyanid und Phenylisocyanat in 30%iger Ausbeute 3-Phenyl-1-imidazolin-4-on (46)⁴⁾, aus (Isocyanmethyl)-phosphonsäure-diethylester und Methylisocyanat in Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat erhält man das Oxazolderivat (47)³⁴⁾ (vgl. Abschn. I.2.2.1, S. 20), während die Umsetzung von 1-Lithiocyclopropylisocyanid mit Phenylisocyanat vorwiegend das Bisaddukt (48)³⁾ liefert.

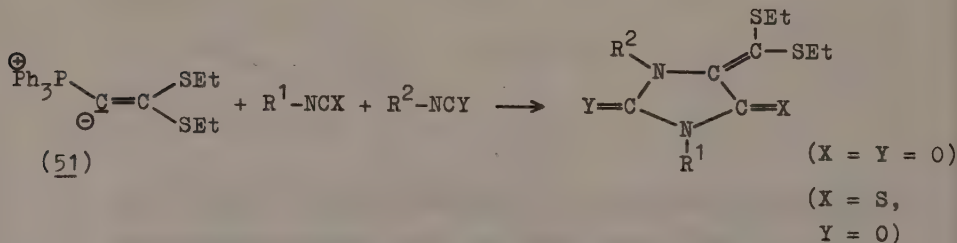
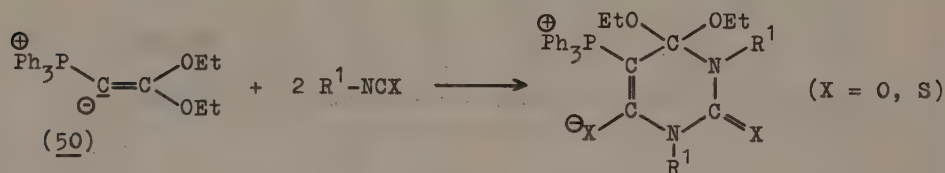


Eine Beteiligung zweier Isocyanatmoleküle an organischen, wie metallorganischen Additions- und Fragmentierungsreaktionen ist ein oft zu beobachtendes Phänomen. So weist z.B. die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Triethylamin und zwei Molekülen Isocyanat sowohl bezüglich des Reaktionsverlaufs als auch der Konstitution des erhaltenen Produkts

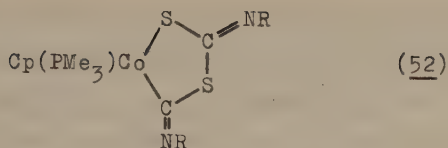
(49)⁵⁹⁾ deutliche Parallelen zu den Reaktionen von (7a) bzw. (6b) mit Triethylamin und Methylisocyanat auf (vgl. Gl. 12a,b).



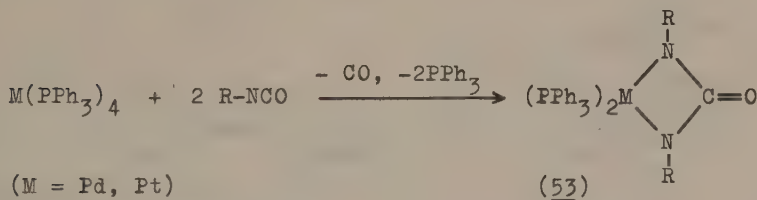
Bestmann und Mitarbeiter beobachteten die Addition von jeweils zwei Molekülen R-NCX (X = O, S) bei Umsetzungen mit den Yliden (50)⁶⁰⁾ und (51)⁶¹⁾.



Mit der starken Metallbase Cyclopentadienylbis(trimethylphosphan)cobalt(I) reagieren Isothiocyanate u.a. zum Metallheterocyclus (52)⁶²⁾.



Versuche, analoge Produkte mit Isocyanaten herzustellen, führten jedoch zu keinen Ergebnissen. Untersuchungen von Beck et al. ergaben in diesem Fall vielmehr eine am Übergangsmetall ablaufende templatartige Disproportionierung zu $(\text{RN})_2\text{CO}$ und CO , unter Ausbildung eines "Metalla-diazetidin-Vierrings" (53)⁶³).

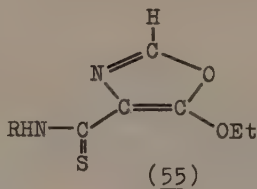
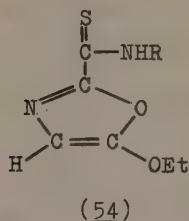


I.3.3. Cycloadditionen von Phenylisothiocyanat an $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ (M = Cr, W).

Isothiocyante, die S-Analogen der Isocyanate, zeichnen sich wie diese durch ihre Additionsfreudigkeit an nucleophile und elektrophile Systeme aus. Diese Bereitschaft zur Addition ist jedoch deutlich geringer als bei Isocyanaten, was sich z.B. in der Hydrolysebeständigkeit der Isothiocyanate gegenüber kaltem Wasser ausdrückt^{64, 65}).

Bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen können Isothiocyanate sowohl mit ihrer CN^- (bei Umsetzungen mit Nitronen und Azo-

methiniminen) als auch mit ihrer CS-Doppelbindung (bei Umsetzungen mit Diazoverbindungen und Alkylenoxiden) reagieren³²⁾. Bei Reaktionen mit Tosylmethyllisocyanid treten in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern (vgl. Abschn. I.2.2.1, S. 20) beide Fälle ein. Schöllkopf und Mitarbeiter isolierten mit Lithiomethylisocyanid und Isothiocyanaten Thiazole, mit α -lithiiertem Carbethoxymethylisocyanid hingegen überraschend die Oxazol-Derivate (54) und (55)^{4, 66)}, so daß also auch mit der Konkurrenz der C=O-Bindung der Estergruppe zu rechnen ist.



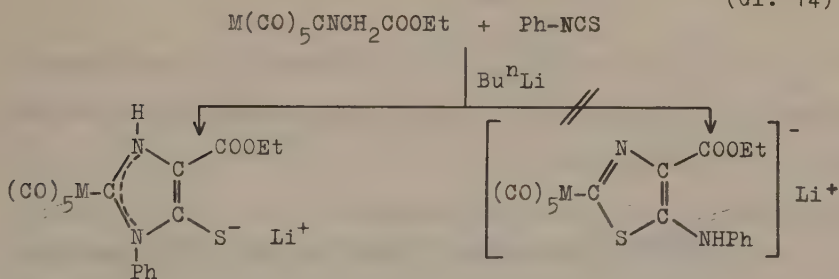
Im Rahmen der von uns durchgeführten Untersuchungen konnten wir zeigen, daß die Reaktion von Phenylisothiocyanat mit komplexgebundenem α -lithiiertem Carbethoxymethylisocyanid zur ausschließlichen Bildung von Imidazolderivaten führt (vgl. Abschn. I.3.3.1 bis -3).

Die schon ab -65°C in THF glatt verlaufende Reaktion der aus (6a) bzw. (6b) und n-Butyllithium dargestellten "Metall-Nitrilide" mit molaren Mengen Phenylisothiocyanat liefert nach entsprechender Aufarbeitung in etwa 80% Ausbeute gelbbraune, kristalline Produkte (56a) bzw. (56b), deren Meßdaten (IR, ^1H -NMR, Elementaranalyse) zwar die eingetretene Cycloaddition und

die stöchiometrische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sichern, jedoch noch keine Entscheidung darüber ermöglichen, ob eine Imidazol- oder Thiazolform vorliegt (Gl. 14).

Daß sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen das Imidazol-Tautomere bildet, läßt sich - wie im folgenden ausgeführt - durch charakteristische Reaktionen an der Thiolatfunktion beweisen.

(Gl. 14)



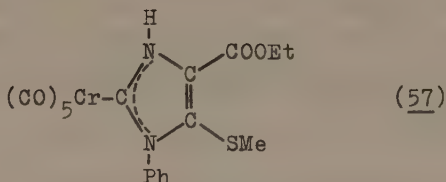
(56a): M = Cr;

(56b): M = W;

Die Löslichkeiten der salzartigen Verbindungen (56a) und (56b) sind gegenüber ihren Sauerstoff-Analoga (42a) und (42b) deutlich herabgesetzt. Während die Rohprodukte in den gängigen Lösungsmitteln noch gut löslich sind, tritt mit zunehmendem Reinheitsgrad eine drastische Verringerung der Löslichkeit in THF und vor allem in Dichlormethan ein. Lediglich in Aceton und Acetonitril reichen die Löslichkeiten für IR- oder ^1H -NMR-Messungen aus.

I.3.3.1. Methylierung des Imidazol-5-thiolat-chromats.

Mit Methyljodid reagiert (56a) schon bei Temperaturen ab -60°C zu der am Schwefelatom methylierten Verbindung (57),



die in Form von gelben, kurzzeitig luftstabilen Kristallnadeln erhalten wird. Sie wird IR-, ^1H -NMR-, massenspektroskopisch und analytisch charakterisiert.

Das IR-Spektrum weist jetzt im Gegensatz zu den relativ tiefen Banden des vollständig durchkonjugierten π -Bindungssystems in (56a) und (56b) (Tab. 12) nur eine dominierende Bande bei 1709 cm^{-1} auf, die wir wie in (40a) und (40b) einer konjugierten Estergruppe zuordnen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 13) enthält neben den Signalen der Ester-, NH- und Phenylprotonen nur ein scharfes Singulett (SCH_3) und beweist somit das Vorliegen von nur einem Tautomeren.

Im Massenspektrum von (57) (Tab. 11) finden sich der Molekülpeak, sowie die Linien der CO-ärmeren und -freien Formen; die CO-Abspaltung ist von einer Fragmentierung des metallgebundenen Heterocyclus begleitet, der schließlich auch eliminiert wird. Das Auftreten eines SCH_3 -freien Bruchstücks ist ein weiterer Beleg für die Imidazolform von (57).

Tabelle 11: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

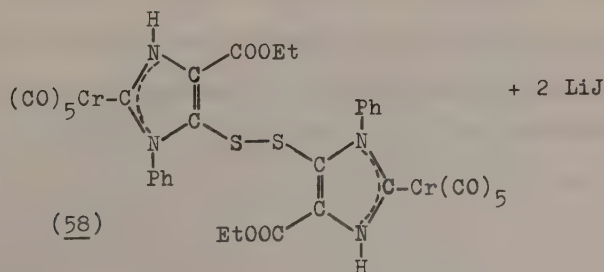
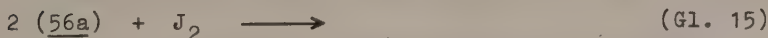
$W(CO)_5L$, $L = \overline{CN(H)C(COOEt)C(SMe)NPh}$ [(57)], bezogen auf ^{184}W .

Fragment	m/e	rel. Int. %	Fragment	m/e	rel. Int. %
$W(CO)_5L^+$	454	72	WL^+	314	100
$W(CO)_4L^+$	426	24	$[W(CO)L-OEt]^+$	297	62
$W(CO)_3L^+$	398	14	$[W(CO)L-COOEt]^+$		
$W(CO)_2L^+$	370	59	$[WL-SCH_3]^+$	267	79
$W(CO)L^+$	342	91	L^+	262	48

I.3.3.2. Oxydation des Imidazol-5-thiolat-chromats.

Die leichte Oxydierbarkeit einer Thiolatfunktion zum S,S-verknüpften Disulfid wird in der organischen wie in der anorganischen Chemie zu synthetischen^{67, 68)} und analytischen⁶⁹⁾ Zwecken herangezogen.

In der Tat läßt sich auch (56a) mit Jod unter Oxydation zu der zweikernigen Spezies (58) dimerisieren (Gl. 15).



Die dimere Struktur wird durch osmometrische Molmassenbestimmung bestätigt. Die gleiche Reaktion, die wohl als stärkster Beweis für die Imidazolform des Liganden in (56a) anzusehen ist, läßt sich auch mit Eisen(III)-chlorid durchführen.

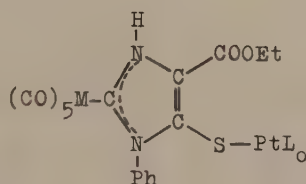
1.3.3.3. Komplexe mit Cycloadditionsprodukten als Liganden.

Das in (56a) bzw. (56b) vorliegende "Ethyl-(thioaceto)aceto-System" sollte Ligandeneigenschaften gegenüber verschiedenen Metallen entfalten. Wegen der bekannten Affinität des Schwefels zu Platin erschien uns der Einsatz von Platin(II)-komplexen wie $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ und $(PEt_3)_2PtCl_2$ am erfolgversprechendsten.

Die Reaktion dieser Komplexe mit (56a) und (56b) lieferte tatsächlich sofort analysenrein anfallende, leuchtend-gelbe Kristalle, deren IR- und 1H -NMR-Daten sowohl ein $(CO)_5M$ - als auch ein L_OPt -Fragment anzeigen (Tab. 12, Tab. 13, Verbindungen (59a,b), (60)). Eine Phasenabhängigkeit der IR-Spektren, sowie eine Lage der $\nu(COOEt)$ -Schwingung etwa in der Mitte zwischen den entsprechenden Banden der Komplexe (56a,b) und (57) lassen eine Mittelstellung zwischen einer Struktur mit delokalisiertem Elektronensystem und einer Struktur mit weitgehend lokalisierten Doppelbindungen vermuten.

Da weiterhin das neu eingeführte L_OPt -Fragment die Koordination von einzähnigen Liganden bevorzugt, ist ein Sechsring-(O,S)-Chelatsystem zugunsten einer η^1 -Koordination auszuscheiden.

Mit $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnte kein entsprechender schwefelkoordinierter Komplex erhalten werden. Statt dessen tritt eine Oxidation der Thiolatfunktion in (56a) unter Bildung der S_2 -verknüpften Spezies (58) ein.



(59a): $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{L}_0 = \text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$;

(59b): $\text{M} = \text{W}$, $\text{L}_0 = \text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$;

(60): $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{L}_0 = \text{cis}-(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$.

Eine einzähnige Ligandenkoordination über die Thiolform wurde z.B. auch bei der Reaktion von Platin(II)- und Palladium(II)-Verbindungen mit 2-Mercaptobenzothiazol [(61)], das im Tautomerengleichgewicht mit der Thioketofom vorliegt, gefunden⁷⁰⁻⁷³).

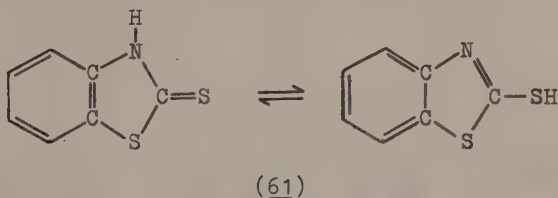


Tabelle 12: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (56) bis (60).

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	Schwingungen d. heterocycl. c) Liganden	Sonstige
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{S}^-) \text{Li}^+$ Ph (56a)	a 3420s	2050s, 1960sh, 1940sh, 1915vs, 1885vs	1655s, 1517s, 1440s	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{S}^-) \text{Li}^+$ Ph (56b)	d 3462w	2050s, 1972sh, 1923vs	1648s, 1515s	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{S}^-) \text{Li}^+$ Ph (56b)	a 3455m	2065s, 1975s, 1950s, 1895vs, 1868vs	1669s, 1527s, 1435m	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{SMe})$ Ph (57)	d 3475w	2050s, 1982sh, 1925vs	1652s, 1520s	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{SMe})$ Ph (57)	a 3302s	2060s, 1970s, 1948sh, 1930sh, 1911sh, 1898vs, 1871sh	1709s, 1448m	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{S}^1\text{J}_2)$ Ph (58)	b 3430m	2050s, 1975sh, 1925vs	1725sh, 1705s	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{S}^1\text{J}_2)$ Ph (58)	a 3318s	2060s, 1985sh, 1915vs	1720s, 1435s	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}-\text{C}(\text{COOEt}))$ $\text{N}=\text{C}(\text{S}^1\text{J}_2)$ Ph (58)	b 3420w	2050s, 1977sh, 1925vs	1738s, 1715m	

Tabelle 12 (Fortsetzung):

Chemical structure	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	Schwingungen d. heterocycl. c) Liganden	Sonstige
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{CrO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S-Pt(Cl)(PPh}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{Ph} \end{array}$ (59a)	3220m	2050s, 1965m, 1933sh, 1915sh, 1867vs	1676s, 1560w	546s [$\nu(\text{cis-Pt(PPh}_3)_2)$] ^e
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{WO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S-Pt(Cl)(PPh}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{Ph} \end{array}$ (59b)	3437w	2055s, 1965sh, 1920vs, 1900sh	1722w, 1676m	
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{CrO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S-Pt(Cl)(PPh}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{Ph} \end{array}$ (59b)	3315m	2055s, 1962m, 1927sh, 1907vs, 1864vs	1674s, 1556w	546s [$\nu(\text{cis-Pt(PPh}_3)_2)$] ^e
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{CrO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S-Pt(Cl)(PPh}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{Ph} \end{array}$ (60)	3450w	2055s, 1965sh, 1915vs, 1895sh	1720w, 1675m	
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{CrO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S-Pt(Cl)(PEt}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{Ph} \end{array}$ (60)	3304m	2055s, 1970sh, 1920vs, 1892vs	1675s, 1565w, 1455m	
	3445m	2055s, 1970m, 1925vs, 1900sh	1722s, 1688s, 1568m	

a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2); c Banden unterhalb 1400 cm^{-1} sind nicht aufgeführt;

d Lösung (THF); e vgl. Diskussion S. 8;

Tabelle 13: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen (56a), (56b), (57) und (59a)^a.

NH	C_6H_5	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	SOH_3
(<u>56a</u>) ^b	9,88(s, b, 1H)	7,5-6,9(m, 5H)	4,28(q, 2H) J7,2 Hz	1,41(t, 3H)
(<u>56b</u>) ^b	c	7,5-7,1(m, 5H)	4,32(q, 2H) J7,2 Hz	1,41(t, 3H)
(<u>57</u>) ^d	10,05(s, b, 1H)	7,6-7,2(m, 5H)	4,54(q, 2H) J7,1 Hz	1,53(t, 3H) 2,30(s, 3H)
(<u>59a</u>) ^e	9,56(s, b, 1H)	7,7-7,0(m, 35H)	4,49(q, 2H) J7,1 Hz	1,57(t, 3H)

^a Chemische Verschiebung (δ -Werte) in ppm rel. TMS, Meßtemperatur 40°C, 60 MHz;

^b Lösungsmittel: CD_3CN ; ^c NH -Signal nicht auszumachen; ^d Lösungsmittel: CDCl_3 ;

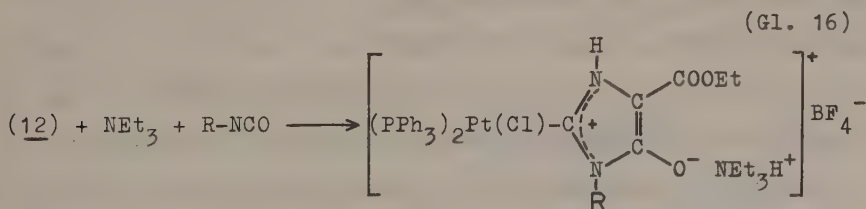
^e Lösungsmittel: CD_2Cl_2 ;

I.4. Reaktionen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis-(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat.

1,3-dipolare Cycloadditionen von Aldehyden, Acylhalogeniden, Acetylen-carbonsäureestern, Trifluoracetonitril und Michael-Akzeptoren wie z.B. Acrylnitril und Acrylsäuremethylester an das von (12) abgeleitete "Metall-Nitrilylid" wurden bereits durchgeführt⁷⁴⁾. Dabei wurden unter sehr milden Bedingungen und in hohen Ausbeuten verschiedenartig substituierte Pyrrol(in)-, Oxazol(in)- oder Imidazol(in)-Komplexe mit jeweils Metall-Kohlenstoffbindungen erhalten.

I.4.1. Cycloadditionen von Phenyl- und Methylisocyanat.

Die 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Phenyl- und Methylisocyanat an die deprotonierte Form von (12) (Gl. 16) verlaufen wesentlich schneller als an Metall(O)-carbethoxymethylisocyanid-Komplexe (vgl. I.3.1.1).



(62a): R = Ph;

(62b): R = Me;

Die zunächst entstehenden $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -haltigen Verbindungen (62a) und (62b) werden als gelbe, schön ausgebildete prismenförmige Kristalle isoliert. Sie zersetzen sich erst deut-

lich über 200°C und sind in Dichlormethan, Chloroform und Aceton löslich.

Eine Serie von IR-Spektren, die während der Reaktion von (12) mit Methylisocyanat aufgenommen wurde, läßt Einblicke in den Reaktionsverlauf zu. Besonders zwei Beobachtungen erscheinen signifikant:

- i) Gleich nach dem Vereinigen der Reaktionspartner tritt eine breite, starke Bande bei 1615 cm^{-1} auf, die bei Fortschreiten der Reaktion rasch an Intensität verliert.
- ii) Eine merkliche Intensitätsabnahme der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande setzt erst ein, wenn die $\nu(\text{COOEt})$ -Bande des Ausgangskomplexes praktisch verschwunden ist.

Beide Befunde deuten auf die Bildung einer Zwischenverbindung hin (und weiter auf einen nichtsynchrone Verlauf der Cycloaddition), die in zweiter Stufe entweder zum Imidazol- oder zum Oxazolderivat abreagieren kann (vgl. Schema 3, S. 19).

Während die Identifizierung von Isomeren oder Isomerengemischen aus Reaktionen nicht komplexgebundener α -CH-acider Isocyanide vor allem anhand von ^{13}C -NMR-Daten möglich ist, fehlen im vorliegenden Fall solche eindeutigen Kriterien^{*)}. Lediglich bei den Cycloadditionen mit Methylisocyanat hat man im NCH_3 -Signal, das entweder zum Dublett aufgespalten ist oder als Singulett vorliegt, ein ^1H -NMR-spektroskopisches Indiz für Oxazol- bzw. Imidazolform (vgl. I.2.2.2).

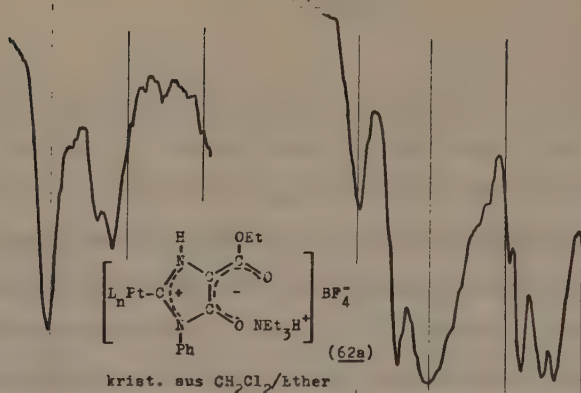
*) Die zu geringe Löslichkeit der Metallkomplexe schließt eingehende NMR-Untersuchungen weitgehend aus.

Dagegen lassen sich Strukturaussagen über Derivate, die nicht über die "Sonde NCH_3 " verfügen, allenfalls aus der Beobachtung heraus treffen, daß die Oxazolform "salzfrei" kristallisiert, während die Imidazolform, die bei der Mehrzahl der Cycloadditionen mit Isocyanaten entsteht, 1 mol $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ festhält. Es erscheint plausibel, dies mit der Betain-Natur der Imidazolin-2-yliden-5-olat-Komplexe in Verbindung zu bringen. Hinzu kommt, daß ein einfacher "spot test" auf 1,3-Dicarbonylverbindungen⁷⁵⁾ bei diesen Komplexen - nicht jedoch bei (74) - positiv ausfällt: Mit Eisen(III)-chlorid entstehen tiefblaue, isolierbare Chelatkomplexe (vgl. I.4.1.2).

Die Diskussion der IR-Daten von (62a) und (62b) kann sich auf das stützen, was für die analogen Pentacarbonylchrom(0)- und -wolfram(0)-Komplexe ausführlich dargelegt wurde (vgl. I.3.1.1). Jedoch bringt das L_nPt -Fragment eine weitere Komplizierung mit sich. Entsprechend variabel und komplex ist demnach das Bandenmuster. Im Fall der Ammoniumsalz-haltigen Komplexe (62a) und (62b) führt bereits ein Wechsel des Kristallisationsmediums (Dichlormethan/Ether vs. Aceton/Ether) zu total verschiedenen KBr-Spektren (Tab. 14, Abb. 6).

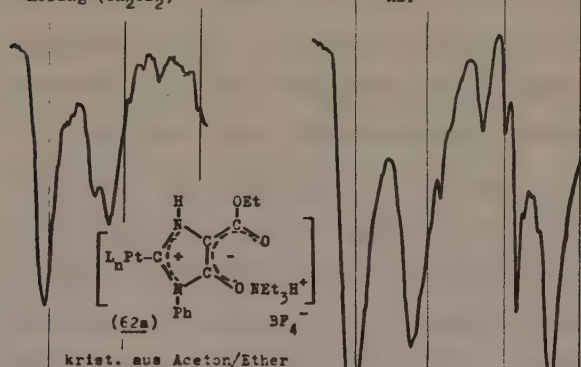
Hinzu kommen hier, ebenso wie bei den $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -freien Komplexen^{*)} (63a) und (63b) drastische Unterschiede zwischen Festkörper- und Lösungsspektren, wie sie ebenfalls bei den Cr- und W-Analoga (37a) und (37b) gefunden werden.

*) Die Darstellung der $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -freien Komplexe (63a) und (63b) erfolgt analog der in I.2.2.1 angegebenen Methode.



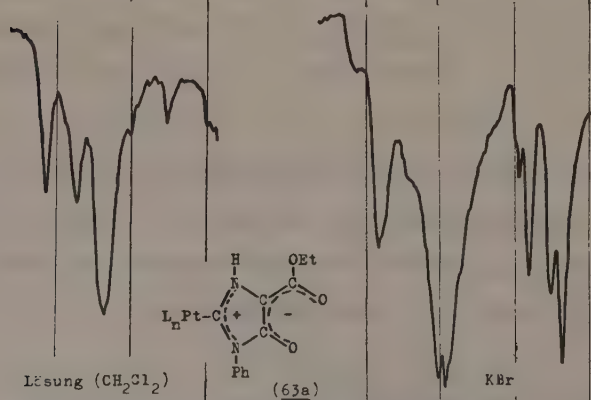
Lösung (CH_2Cl_2)

KBr



Lösung (CH_2Cl_2)

KBr



KBr

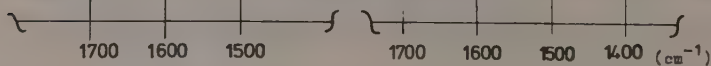


Abb. 6: Ausschnitte aus den IR-Spektren von (62a) und (63a).

Tabelle 14: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (62a,b) und (63a,b).

	$\nu(\text{NH})$	Schwingungen d. heterocycl. Liganden	Sonstige
$\left[\text{L}_n \text{Pt} - \text{C} \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N}^+ - \text{C(O}^-\text{)} \text{NEt}_3\text{H}^+ \\ \text{Ph} \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$ (62a) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	a 3200m b 3430m	1695m, 1640s, 1600vs, 1705vs, 1672w, 1640sh, 1620s	2680m, 2510w $[\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)]$ 1060vs $[\nu(\text{BF}_4)]$ 1058vs $[\nu(\text{BF}_4)]$
$\left[\text{L}_n \text{Pt} - \text{C} \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N}^+ - \text{C(O}^-\text{)} \text{NEt}_3\text{H}^+ \\ \text{Ph} \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$ (62a) aus Aceton/Ether	a 3180m b Banden wie bei (62a), krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	1705vs, 1695vs, 1620s, 1450sh, 1312s, 1165s	3300-2500m, b $[\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)]$ 1052vs $[\nu(\text{BF}_4)]$
$\left[\text{L}_n \text{Pt} - \text{C} \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N}^+ - \text{C(O}^-\text{)} \text{NEt}_3\text{H}^+ \\ \text{Me} \end{array} \right]^+ \text{BF}_4^-$ (62b) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	a 3180m b 3430m	1690m, 1645s, 1605vs, 1455s, 1295s, 1170s 1698vs, 1662w, 1627sh, 1610s	2670m, b, 2500w $[\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)]$ 1060vs, b $[\nu(\text{BF}_4)]$ 1057vs $[\nu(\text{BF}_4)]$
$\text{L}_n \text{Pt} - \text{C} \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{C(O}^-\text{)} \\ \text{Ph} \end{array}$ (63a)	a 3175m b 3420m	1712sh, 1682s, 1640sh, 1602vs, 1593vs, 1452s, 1295m, 1165m 1710s, 1670s, 1632vs	
$\text{L}_n \text{Pt} - \text{C} \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{C(O}^-\text{)} \\ \text{Me} \end{array}$ (63b)	a 3190m b 3430m	1670m, 1615vs, 1455m, 1255m, 1155sh, 1145m 1705m, 1665s, 1630vs	

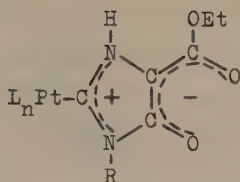
a) KBr;

b) Lösung (CH_2Cl_2).

Tabelle 15: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (62a, b) und (63a, b) ^f.

	NH	C_6H_5	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	NCH_3	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}^+$
(<u>62a</u>)	8,05(s, b, 1H)	7,5-6,8 (m, 35+1H) ^a	4,21(q, 2H); 1,38(t) ^b J 6,8 Hz		3,14(q, 6H); 1,31(t) ^b J 7,0 Hz
(<u>62b</u>)		7,8-7,2 (m, 30+1+1H) ^d	4,12(q, 2H); 1,29(t) ^b J 7,0 Hz	2,76("t", 3H) J 4,8 Hz ^c	3,20(q, 6H); 1,36(t) ^b J 7,0 Hz
(<u>63a</u>)	7,73(s, b, 1H)	7,6-6,9 (m, 35+1H) ^e	4,27(q, 2H); 1,40(t, 3H); J 7,2 Hz		
(<u>63b</u>)		7,8-7,2	4,20(q, 2H); 1,36 (t, 3H) J 7,0 Hz	2,72("t", 3H) J 5,0 Hz ^c	

^a einschließlich NET_3H^+ -Signal; ^b $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ -Signal teilweise von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ -Signal überdeckt, insgesamt 12H; ^c $4J(^{195}\text{Pt}, \text{H})$, vgl. Text S.67; ^d einschließlich NET_3H^+ - und NH -Signal; ^e einschließlich NH -Signal; ^f vgl. Fußnote a) S. 12.



(63a): R = Ph;

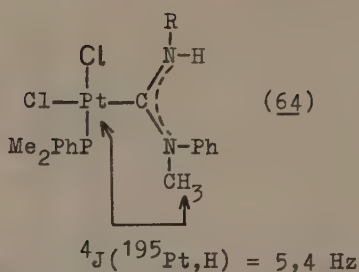
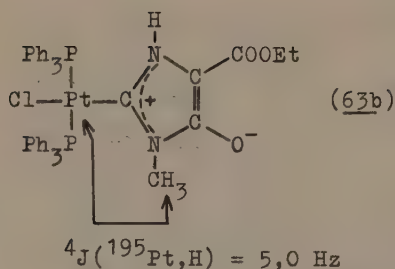
(63b): R = Me.

Im Fall der N-Phenyl-Verbindungen (62a) und (63a) sind aus den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 15) keine Informationen zu erwarten, die eine Entscheidung zwischen Imidazol- und Oxazolform gestatten würden. Demgegenüber stehen im Fall der NCH_3 -Verbindungen (62b) und (63b) gleich zwei Kriterien zur Verfügung, aus denen sich die Imidazolform von (62b) und (63b) ableiten läßt. Das NCH_3 -Protonensignal hat nicht die Form eines Dubletts - damit ist eine Oxazolform bereits ausgeschlossen - sondern zeigt eine Feinaufspaltung in ein "Quasi-Triplett" mit einer Kopplungskonstanten von etwa 5 Hz^{*)}.

Wir nehmen an, daß es sich um eine long-range-Kopplung der NCH_3 -Protonen mit den ^{195}Pt -Atomen des Metallfragments handelt, die die Imidazolstruktur weiterhin untermauert. Derartige Kopplungen mit vergleichbaren $^4J(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Werten wurden auch in Komplexen des Typs (64) gefunden⁷⁶⁾.

Für eine 5-Aminooxazolform müßte man eine $(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Kopplung über sechs Bindungen annehmen. Kopplungen dieser Art mit $^6J(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Werten in der Größenordnung von 5 Hz sind jedoch nicht bekannt.

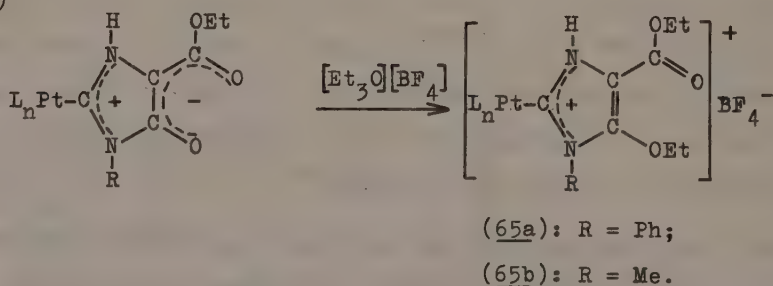
*) Die Kopplungskonstante bezieht sich auf den Abstand der beiden äußeren Linien des "Tripletts" voneinander.



I.4.1.1. Umsetzungen der Cycloadditionsprodukte mit Triäthyl-
oxonium-tetrafluoroborat, Tetrafluoroborsäure, Lithi-
umhydroxid und Triethylamin.

Die vermutlich weitgehende Elektronendelokalisierung in (63a) und (63b) kann durch Ethylierung der exocyclischen Olat-Funktion wie im Fall von (37a) und (37b) aufgehoben werden (Gl. 17).

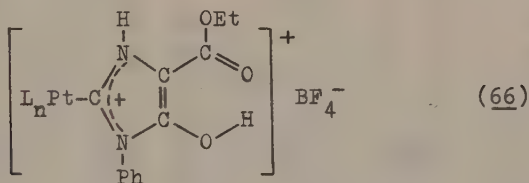
(Gl. 17)



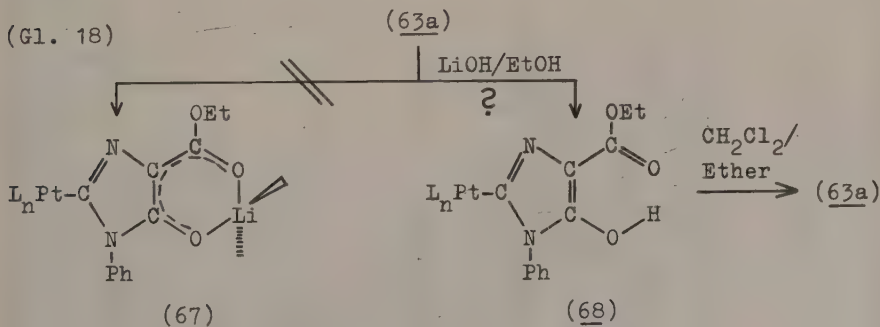
Dementsprechend werden die IR-Muster von (65a) und (65b) phasenunabhängig. Sie enthalten gegenüber den Ausgangsverbindungen kurzweilig verschobene Banden bei etwa 1715 und 1630 cm^{-1} (Tab. 16). Schwächere Banden um 1460 und 1415 cm^{-1} liegen im üblichen Bereich von Carbenschwingungen.

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 17) zeigen die entsprechenden Protonensignale der vorhandenen funktionellen Gruppen. Die ($^{195}\text{Pt}, \text{H}$)-Kopplung der NCH_3 -Protonen von (65b) gibt sich nur in einer Verbreiterung des NCH_3 -Protonensignals zu erkennen (vgl. S. 67).

Entgegen der Erwartung liegen die IR-Banden eines aus (63a) und Tetrafluoroborsäure synthetisierten Produkts noch deutlich höher als in der ethylierten Verbindung (65a) (vgl. Tab. 16); Struktur (66) erscheint damit unwahrscheinlich.



Überraschend verläuft die Umsetzung von (63a) mit Basen. Von der Reaktion mit Lithiumhydroxid erwarteten wir Abstraktion des Protons am cyclischen N-Atom unter Bildung eines Chelatkomplexes (67) (Gl. 18).



Die IR-Banden des erhaltenen Produkts weisen tatsächlich ent-

Tabelle 16: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (65a,b) und der Produkte aus den Umsetzungen von (63a) mit HBF_4 und LiOH .

	$\nu(\text{NH})$	Schwingungen d. heterocycl. Liganden	Sonstige
(<u>65a</u>)	a 3200m	1718vs, 1632s, 1465sh, 1418s	1055vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
	b 3200w	1718vs, 1632s	1060vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
(<u>65b</u>)	a 3230m	1712vs, 1631s, 1455w, 1413m	1078s [$\nu(\text{BF}_4)$]
	b 3230m	1715vs, 1625s	1060vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
(<u>63a</u>) + HBF_4	a 3202s [$\nu(?)$]	1729vs, 1638s [$\nu(?)$]	3318m [$\nu(?)$] 1052vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
	b 3180s [$\nu(?)$]	1703sh, 1678vs, 1637s [$\nu(?)$]	3365m [$\nu(?)$] 1060vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
(<u>63a</u>) + LiOH	a	1655sh, 1642vs, 1532s [$\nu(?)$]	3500-2500m, b [$\nu(\text{OH})$] ?
	b	1712s, 1675m, 1633vs, 1605m [$\nu(?)$]	3430m, b [$\nu(\text{OH})$] ?
(<u>69</u>) ^{*)}	a 3180w, b	1675sh, 1642vs, 1565s, 1470s, 1300m, 1115sh	1065s, b [$\nu(\text{ClO}_4)$]
	b 3405w, b	1717w, 1650sh, 1639s, 1570s	1065s [$\nu(\text{ClO}_4)$]

^{*)} (69) wird zu Vergleichszwecken aufgeführt; a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2).

Tabelle 17: ¹H-NMR-Daten der Verbindungen (65a, b) und des Produkts aus der Umsetzung von (63a) mit HBF₄^g.

	C_6H_5	$COOCH_2CH_3$	OCH_2CH_3	NCH_3
(<u>65a</u>)	7, 8-6, 9(m, 35+1H) ^a	4, 37(q) ^b 1, 45(t) ^c J6, 6 Hz	4, 10(q) ^b 1, 10(t) ^c J7, 0 Hz	
(<u>65b</u>)	7, 9-7, 1(m, 30+1H) ^a	4, 18(q) ^{b, d} 1, 33(t) ^{c, d}	4, 18(q) ^{b, d} 1, 33(t) ^{c, d}	3, 19("s") ^e
(<u>63a</u>) + HBF ₄ ^f	7, 7-7, 0(m, 36H)	4, 32(q, 2H) 1, 43(t, 3H) J7, 0 Hz		

^a einschließlich NH-Signal; ^b $COOCH_2CH_3$ - und OCH_2CH_3 -Signale teilweise überlagert, insgesamt 4H; ^c $COOCH_2CH_3$ - und OCH_2CH_3 -Signale teilweise überlagert, insgesamt 6H; ^d Signale schlecht aufgelöst; ^e vgl. Text S. 69; ^f zusätzlich tritt ein Singulett (1H) auf, dessen chem. Verschiebung sich im Verlauf wiederholter Umkristallisationen ändert; ^g vgl. Fußnote a) S. 12.

sprechende und mit den IR-Absorptionen der Verbindungen (69), (70), (71) (vgl. I.4.1.2) vergleichbare Banden bei 1642 und 1532 cm^{-1} auf, gleichzeitig aber auch eine sehr breite, nicht allzu intensive Bande zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} . Weiterhin konnte kein Lithium (Spektralanalyse) nachgewiesen werden.

Kristallisiert man das aus ethanolischer Lösung erhaltene Produkt aus Dichlormethan/Ether um, so erhält man die Ausgangsverbindung (63a), kenntlich an ihrem typischen IR-Bandenmuster zwischen 1700 und 1500 cm^{-1} , zurück.

Denkbar ist eine durch Lithiumhydroxid/Ethanol initiierte Wanderung des Protons vom Ring-N-Atom zum exocyclischen O-Atom unter Ausbildung von (68), die bei Wechsel des Kristallisationsmediums von Ethanol nach Dichlormethan rückgängig gemacht wird.

Mit Triethylamin bleibt eine Reaktion grundsätzlich aus.

I.4.1.2. Umsetzungen von Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olatimidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) [(63a)] mit Kupfer(II)-perchlorat, Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat und Eisen(III)-chlorid-hexahydrat.

Acetylaceton und andere β -Dicarbonylverbindungen wie z.B. Ethylacetoacetat sind äußerst vielseitige Liganden, die mit Metallionen verschiedene Bindungsarten eingehen. Der häufigste Fall ist die Koordination an die beiden Sauerstoffatome unter Bildung von Sechsring-Chelaten⁷⁷⁻⁸⁰). Doch ist auch die einzähnige Bindung über das zentrale Kohlenstoffatom, vor allem bei ziemlich weichen Metallionen, wie z.B. Platin(II), gut bekannt^{50, 81-83}).

In den Komplexen (63a) und (63b) ist das Ethyl-acetoacetato-System mit zwei Kohlenstoffatomen Teil eines ringförmigen Carbenliganden, so daß die Möglichkeit einer C-Koordination hier nicht besteht. Bei der Reaktion von (63a) mit den harten Übergangsmetallionen Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} war deshalb eher mit der Bildung von Bis- bzw. Tris-O,O'-Chelaten zu rechnen. Die Verwendung dieser Platinkomplexe als Chelatliganden erschien uns deshalb reizvoll, weil nun dreikernige und im Fall des Fe^{3+} -Ions gar vierkernige Komplexe zugänglich sein sollten.

Tatsächlich zeigt das sofortige Aufklaren einer Suspension von (63a) in Aceton beim Zutropfen einer acetonischen Lösung von Kupfer(II)-perchlorat eine Reaktion an. Das Zutropfen wird beendet, wenn eine völlig klare Lösung entstanden ist. Durch Zugabe von Ether wird ein farbloses, kristallines Produkt erhalten, das, wenn es aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert wird, 1/2 Mol Dichlormethan einbaut.

Das IR-Spektrum (Tab. 18) des Produkts zeigt fünf beherrschende, klar abgestufte Banden, von denen die bei 1470 cm^{-1} in den typischen Bereich von Carbenschwingungen fällt, während die übrigen vier Banden bei 1642, 1565, 1300 und 1115 cm^{-1} als Schwingungen eines Chelatsystems diskutierbar sind. Die langwellige Verschiebung bestimmter Banden im Bereich 1700 bis 1500 cm^{-1} ist für den Übergang vom freien Chelatliganden zu Chelatkomplexen typisch, die ein Vergleich mit dem IR-Spektrum von (63a) deutlich macht. Eine Phasenabhängigkeit des Bandenmusters und der Bandenlagen tritt nicht auf.

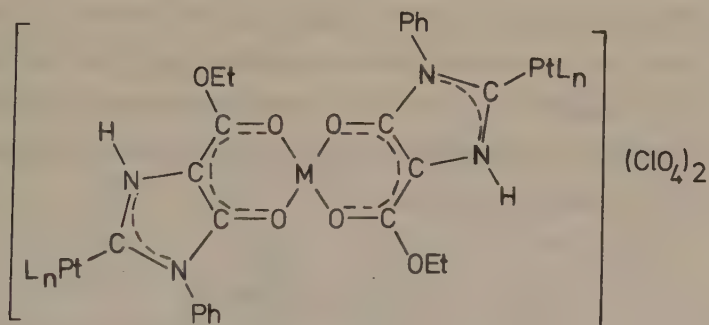
Die Formulierung eines dreikernigen Komplexes (69) (Gl. 19),

Tabelle 18: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (69), (70) und (71).

	$\nu(\text{NH})$	Schwingungen d. heterocycl. Liganden	Sonstige
(69) (Cu-Kom-plex)	a 3180w, b	1675sh, 1642vs, 1565s, 1470s, 1300m, 1115sh	1065s, b $[\nu(\text{ClO}_4)]$
	b 3405w, b	1717w, 1650sh, 1639s, 1570s	1065s $[\nu(\text{ClO}_4)]$
(70) (Ni-Kom-plex)	a 3280m	1695sh, 1663vs, 1568s, 1470s, 1282s, 1130s	3450m, b $[\nu(\text{H}_2\text{O})]$; 1075vs, b $[\nu(\text{ClO}_4)]$
	b 3420w	1710w, 1657s, 1570m	1070s $[\nu(\text{ClO}_4)]$
(71) (Fe-Kom-plex)	a 3350w, b	1655sh, 1638vs, 1555s, 1470s, 1290m	
	b 3405m	1670sh, 1645vs, 1560s	
(63a) ^{*)}	a 3175m	1712sh, 1682s, 1640sh, 1602vs, 1593vs, 1452s, 1295m, 1165m	
	b 3420m	1710s, 1670s, 1632vs	

a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2); ^{*)} (63a) wird zu Vergleichszwecken aufgeführt.

d.h. die Chelatisierung von Cu^{2+} durch zwei Moleküle (63a) erfolgt vor allem aufgrund eines entsprechenden Cu-Gehalts.



(69): M = Cu;

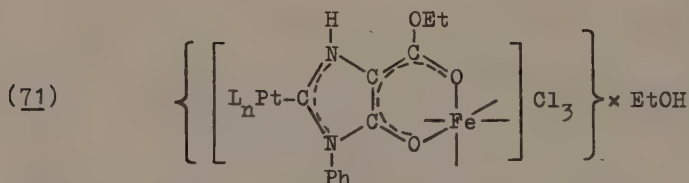
(70): M = Ni.

Eine zu (69) analoge Verbindung (70), in der lediglich das Cu^{2+} -Ion gegen ein Ni^{2+} -Ion ausgetauscht ist, wird erhalten, wenn man (63a) mit Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat reagieren läßt. Dabei werden allerdings zwei Mol Wasser in das Kristallgitter eingebaut, das sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether und scharfes Trocknen nicht entfernen läßt. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Chelatkomplexes (70) wird ebenfalls durch die zusätzliche Ermittlung des Nickelgehalts nachgewiesen. ^1H -NMR-Daten von (69) und (70) konnten wegen der zu geringen Löslichkeiten nicht erhalten werden.

Durch Zutropfen einer ethanolischen Eisen(III)-chlorid-Lösung zu einer Suspension von (63a) in Ethanol entsteht sofort eine tiefblau gefärbte Lösung, aus der sich schon nach

kurzer Zeit ein tiefblaues, in Ethanol wenig, in Ether nicht lösliches Pulver abscheidet, dessen charakteristische IR-Daten mit denen der Verbindungen (69) und (70) übereinstimmen.

Die Annahme der Bildung eines vierkernigen Komplexes, d.h. die Koordination von drei Molekülen (63a) an ein Eisen(III)-Ion wurde durch die Werte der Elementaranalyse (%C, %H, %N, %Fe) jedoch nicht bestätigt. Sie deuten stattdessen auf eine EtOH- und Cl⁻-haltige Spezies (71) hin, die pro Eisen(III)-Ion nur ein Molekül (63a) aufgenommen hat.

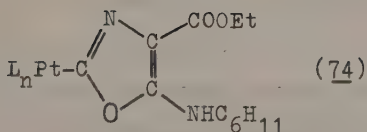
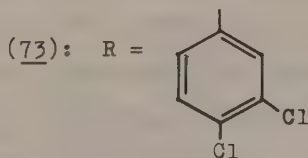
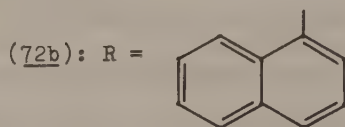
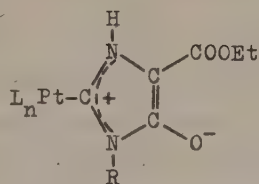
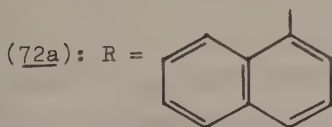
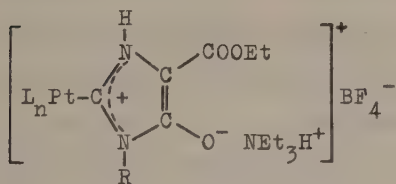


Weder die Umsetzung von (63a) mit Eisen(III)-chlorid im exakt stöchiometrischen Verhältnis 1:3, noch ein Syntheseversuch in Gegenwart von Triethylamin (wodurch ein neutraler vierkerniger Chelatkomplex zugänglich werden sollte) erbrachten hier weitere Fortschritte.

I.4.2. Cycloadditionen von Naphtyl-, 3,4-Dichlorphenyl- und Cyclohexylisocyanat.

Um die Bandbreite des Systems $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNCH}_2\text{COOEt}] \text{BF}_4/\text{Base/Isocyanat}$, vor allem hinsichtlich alternativer Produkte und Synthesemöglichkeiten kennenzulernen, führten wir eine Versuchsreihe mit verschiedenen Basen und Isocyanaten durch.

Die Reaktion von (12) mit Naphtylisocyanat in Gegenwart von Triethylamin als Base gleicht hinsichtlich des Reaktionsablaufs und des Auftretens sowohl einer salzhaltigen- als auch einer salzfreien Spezies (72a) und (72b) den bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat festgestellten Ergebnissen. Die IR-Spektren von (72a) und (62a) sind dabei zumindest im Bereich der charakteristischen Banden nahezu deckungsgleich. Eine lediglich IR-spektroskopische Identifikation der Verbindung (72a) (Tab. 19) ist somit vertretbar, zumal die Meßwerte (IR, $^1\text{H-NMR}$, CHN-Elementaranalyse) der aus (72a) gewonnenen neutralen Verbindung (72b) dessen angegebene Konstitution bestätigen.



Bei Verwendung von Kalium-tert.-butanolat als Base kann (72b) auch direkt erhalten werden. Allerdings unterscheiden sich die Bandenbereiche 3200 bis 3100 cm^{-1} und 1750 bis 1400 cm^{-1} der IR-Spektren (KBr) deutlich voneinander, je nachdem ob die Substanz aus THF/Ether oder aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert wird (Tab. 19). Die IR-Spektren der gelösten Substanzen sind dagegen identisch.

Eine vergleichbare Abhängigkeit vom Kristallisationsmedium zeigen die IR-Spektren des neutralen Produkts (73), das bei der Cycloaddition von 3,4-Dichlorphenylisocyanat an (12) in Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat erhalten wird.

Suspensionen von (72a), (72b) und (73) in Ethanol ergeben mit einer ethanolischen Eisen(III)-chlorid-Lösung sofort eine tiefblaue Färbung, die als Test für die Imidazol-5-ato-Form der Liganden dient. Aus den Lösungen können tiefblaue, pulverige Substanzen isoliert werden, die wir durch Vergleich mit den IR-Spektren der Verbindungen in Abschn. I.4.1.2 als Fe-O,O'-Chelatkomplexe identifizieren.

Beim Reaktionsprodukt (74) aus (12), Triethylamin und Cyclohexylisocyanat, das sofort salzfrei anfällt, unterbleibt eine derartige Farbreaktion. Wir werten dies als Argument für das Vorliegen der alternativen 4-Amino-5-carbethoxyoxazol-2-ato-Struktur. Das IR-Spektrum von (74) (Tab. 19), dessen Banden im Bereich 1700 bis 1550 cm^{-1} gegenüber "Imidazol-isomeren" Verbindungen wie z.B. (63b) um 10 bis 20 Wellenzahlen langwellig verschoben sind, und das ^1H -NMR-Spektrum (S. 80), das zwar alle zu erwartenden Signale enthält, in dem jedoch wegen des komplexen Aufspaltungsmusters des Cyclohexylsignals ein $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}-$

Tabelle 19: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (72a), (72b), (73) und (74).

	$\nu(\text{NH})$	Schwingungen des heterocyclischen Liganden	Sonstige
(<u>72a</u>) $\left[\text{L}_n \text{PtCl}_2^+ \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N-C(O}^-\text{)} \text{NEt}_3^+ \end{array} \right] \text{BF}_4^-$ 	a 3215m b 3425m	1705m, 1655s, 1605vs, 1455s, 1300m, 1175m 1706vs, 1670sh, 1635sh, 1615s	2690w, 2495w [$\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)$]; 1060vs [$\nu(\text{BF}_4)$] 1055vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
(<u>72b</u>) $\text{L}_n \text{PtCl}_2^+ \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N-C(O}^-\text{)} \end{array}$  krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	a 3190m b 3418m	1715sh, 1675s, 1640sh, 1590vs, 1455s, 1298m, 1168m 1710m, 1678vs, 1632s, 1598s	
(<u>72b</u>) krist. aus THF/Ether	a 3150w, b b Banden wie bei (<u>72b</u>), krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	1718w, 1690s, 1642vs, 1465sh, 1302m, 1162m, 1143s	
(<u>73</u>) $\text{L}_n \text{PtCl}_2^+ \begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{N-C(O}^-\text{)} \end{array}$  krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	a 3220m b 3420m	1725m, 1675s, 1645sh, 1605vs, 1585sh, 1450s, 1298s, 1168m 1715m, 1670s, 1640vs	
(<u>73</u>) krist. aus Aceton/Ether	a 3210m b Banden wie bei (<u>73</u>), krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$	1720sh, 1685s, 1620vs, 1595sh, 1470s, 1290s, 1162s	

spezifisches Signal nicht auszuma-
chen ist, lassen dagegen keine Ent-
scheidung zwischen den beiden mög-
lichen Isomeren zu.

abelle 19 (Fortsetzung):

	$\nu(\text{NH})$	Schwingungen des heterocyclischen Liganden	Sonstige
(74) $\text{L}_n \text{Pt} \begin{array}{c} \text{N}-\text{C}(\text{COOEt}) \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11}) \end{array}$	a 3230m	1705sh, 1660s, 1598vs, 1588sh, 1455s, 1248m, 1165m, 1145m	
	b 3425m	1702s, 1663s, 1628vs	

a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2).

$^1\text{H-NMR}$ -Daten^a der Verbindung (74).

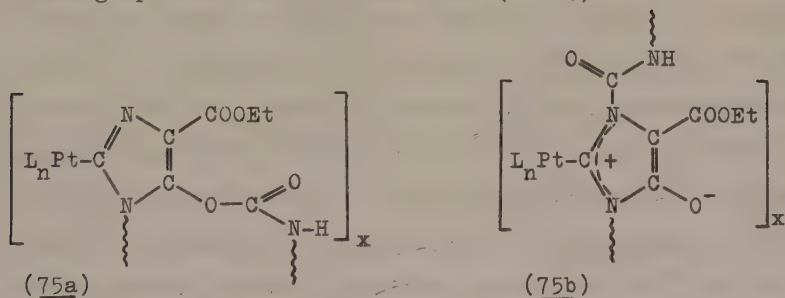
C_6H_5	7,9-7,2(m, 30+1H) ^b
$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	3,99(q, 2H) $J_{7,0}$ Hz
$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	2,0-0,8(m, 11+3H)
$\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	

^a vgl. Fußnote a) S. 12;

^b einschließlich NH-Signal.

I.4.3. Cycloaddition von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

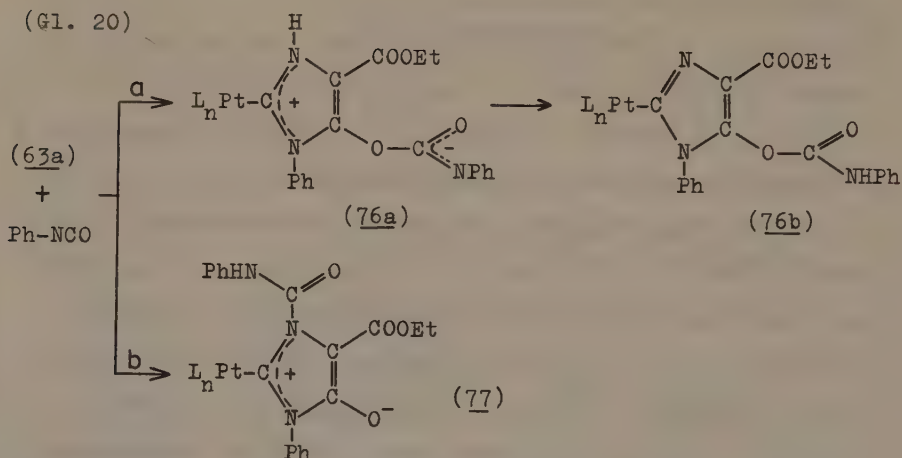
Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat bildet mit (12) und Triethylamin sowohl ein $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -haltiges als auch ein $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -freies 1:1 Produkt, deren IR-Spektren überraschend keine Absorptionen um 2200 cm^{-1} aufweisen. Pro Molekül Platinkomplex reagieren demnach zwei (!) Isocyanatfunktionen ab, wobei neben der Nitrilylidfunktion als weitere Reaktionspartner die exocyclische Olat- oder die Fünfring-NH-Gruppe in Frage kommen. Aus sterischen Gründen kann die Addition der zweiten Isocyanatfunktion, gleichgültig welcher Fall realisiert wird, nur intermolekular erfolgen, so daß mehrkernige Produkte, z.B. (75a) oder (75b) zu diskutieren sind. Eine Molmassenbestimmung spricht für ein Tetrameres ($x = 4$).



Durch gezielte Umsetzung von (63a) mit einem zweiten Äquivalent Phenylisocyanat erhofften wir uns Aufschluß über die Struktur des Produkts (75).

In (63a), dem wir Betain-Struktur zuschreiben, ist das Ring-N-Atom durch ein H-Atom besetzt. Demzufolge sollte die Reaktion an der exocyclischen Olat-Funktion stattfinden (Gl. 20a), wobei ein Produkt (76a) mit negativer Ladung an der Carb-

amidfunktion wesentlich ungünstiger sein dürfte als das Tautomere (76b).



Im IR-Spektrum (KBr) des erhaltenen Produkts (Tab. 20) fehlt jedoch die entsprechende starke Bande einer sekundären Carbaminschwungung, deren IR-Bereich (1720 bis 1700 cm^{-1}) relativ scharf definiert ist⁸⁴). Die typische Änderung des Bandenmusters beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand und weiter eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion sprechen vielmehr für ein unverändert gebliebenes "Ethyl-acetoacetato-System", wie es in der alternativen Carbamoyl-Spezies (77) vorliegt.

Daß eine Addition an das cyclische N-Atom grundsätzlich möglich ist, zeigt die Reaktion von Phenylisocyanat mit Komplex (78), bei dem nur diese eine Ringposition für eine Addition in Frage kommt (Gl. 21)⁸⁵). Sie erfolgt allerdings nur in Gegenwart einer Base, deren Rolle im Fall der Addition von Phenylisocyanat an (63a) z.B. von der exocyclischen Olat-Funktion

Tabelle 20: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (75b), (77) und (79).

	$\nu(\text{NH})$	Schwingungen des heterocyclischen Liganden
(<u>75b</u>)	a	1705s, 1625sh, 1605s, 1535sh, 1508s, 1465sh, 1412m, 1305m, 1232m, 1183m.
	b	1708s, 1635vs, 1605s, 1547m, 1510s.
(<u>77</u>)	a	1708m, 1650s, 1603s, 1590vs, 1540s, 1492s, 1442sh, 1303sh, 1292m, 1195, 1168m.
	b	1700s, 1660sh, 1638vs, 1592s, 1545s, 1495s.
(<u>79</u>)	a	1650vs, 1592s, 1510sh, 1497s, 1410s, 1338s, 1303m, 1252s.
	b	Löslichkeit der Substanz für Lösungs-IR-Spektren zu gering.

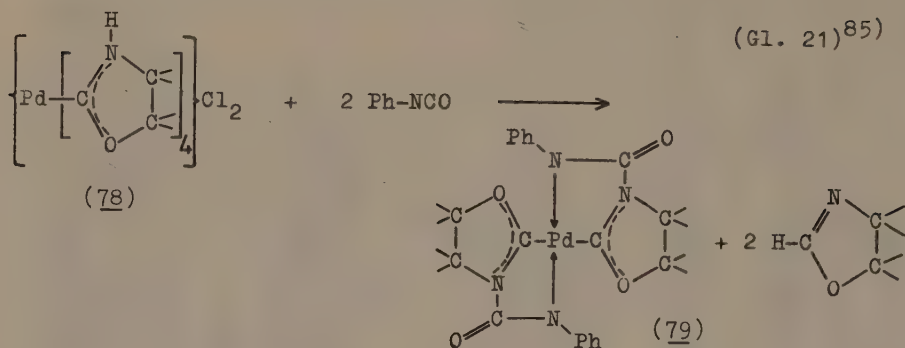
a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2).

Tabelle 21: $^1\text{H-NMR}$ -Daten^a der Verbindungen (75b) und (77).

	NH	C_6H_5 , $-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$\gg\text{CH}_2\text{--}$
(<u>75b</u>)	8,0(s,b) ^b	7,7-6,8(m,30+8+1H) ^b	4,07(m,2+2H) ^{c,d}	1,30(s,b,3H) ^d	4,07(m) ^c
(<u>77</u>)	8,3(s,b,1H)	7,7-6,9(m,30+5+5H)	4,19(q,2H) J 7,0 Hz	1,28(t,3H)	

a vgl. Fußnote a) S. 12; b Integrationskurve der phenylischen Protonen enthält auch die Integration des NH-Signals; c Signale der $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ - und der $\gg\text{CH}_2\text{--}$ -Protonen überlagern sich, insgesamt 4H; d Signale schlecht aufgelöst, Angabe einer Kopplungskonstante nicht möglich.

des Liganden übernommen werden könnte.



Im Lichte dieser Ergebnisse muß man für das Produkt der Reaktion von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit (12) die Alternative (75b) mit ausschließlich Ring-N-verknüpfter, tetramerer Struktur annehmen (Abb. 7).

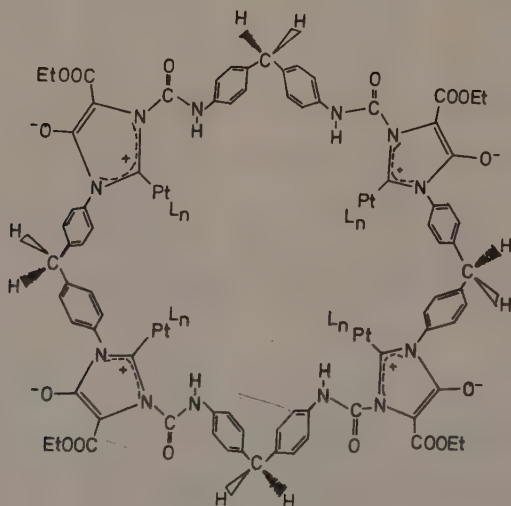


Abb. 7: Strukturvorschlag für die Verbindung (75b).

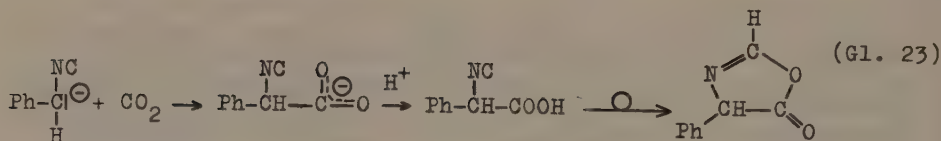
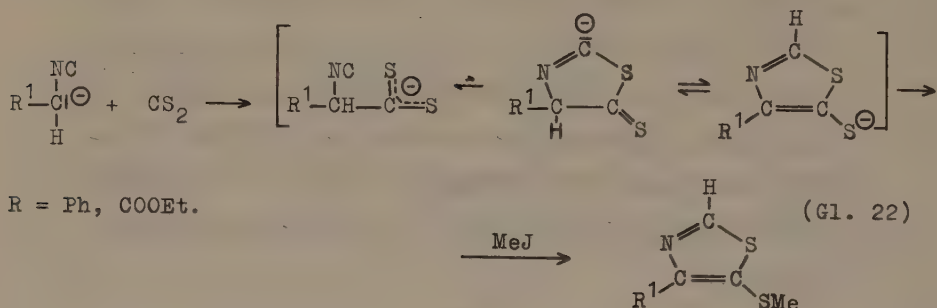
I.5. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis-
(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat [(12)]
mit Kohlendioxid und von Chloro(carbethoxymethyliso-
cyanid)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoro-
borat, Chloro(tosylmethylisocyanid)bis(triphenylphos-
phan)platin(II)-tetrafluoroborat [(11)], Chloro(carb-
ethoxymethylisocyanid)gold(I) [(9)] mit Kohlenstoff-
disulfid.

Die Untersuchungen über metallorganische Synthesen im System "Metall-Nitrilylid"/Base/Heteroallen erschienen uns unvollständig ohne die "einfachen" Heteroallene Kohlendioxid und Kohlenstoffdisulfid. Gerade ihnen, die ebenso wie Isocyanate und Isothiocyanate als monomere Kohlen säurederivate aufzufassen sind, wird in neuerer Zeit vor allem von komplexchemischer Seite ein steigendes Interesse entgegengebracht.

Das eingehend untersuchte Kohlenstoffdisulfid kann an ein Metall η^1 -S, η^2 -CS und η^1 -C koordiniert sein. Demgegenüber sind die koordinativen Eigenschaften des Kohlendioxids wenig ausgeprägt; bis zum jetzigen Zeitpunkt kennt man nur wenige isolierte CO₂-Komplexe⁸⁶⁻⁸⁸).

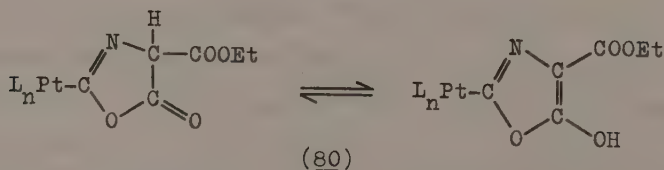
Die gegenüber Kohlenstoffdisulfid generell abgeschwächte Reaktionsfreudigkeit des Kohlendioxids wird bei Umsetzungen mit α -CH-aciden Isocyaniden deutlich. Während die Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid sofort die erwarteten, als Methylderivate abfangbaren Thiazol-5-thiolate⁸⁹) ergibt (Gl. 22), wird beim Einsatz von Kohlendioxid ein entsprechendes (äußerst hydrolyseempfindliches) Oxazolin-5-on erst über mehrere Zwischenstu-

fen (Carboxylierung, Protonierung, Cyclisierung) erreicht (Gl. 23)⁴⁾.



Eine von uns im Autoklaven bei 50 atm und 60°C durchgeführte Umsetzung von (12) in THF mit überschüssigem Kohlendioxid in Gegenwart stöchiometrischer Mengen n-Butyllithium lieferte ein orangegelbes, THF-lösliches Pulver, dessen IR-Spektrum die vollständige Abreaktion der Edukte anzeigt. Anstelle der charakteristischen Banden von (12) ($\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{COOEt})$, vgl. Tab.

1) tritt eine neue, breite und strukturierte Bande bei 1600 cm^{-1} auf, deren Form und Lage mit Strukturvorschlag (80) in Einklang steht.



Die Hydrolysebeständigkeit der Substanz muß dabei kein Argument gegen die in (80) angegebene Struktur sein ("freie" Oxazolinone sind oft extrem hydrolyseempfindlich), da Verbindung (145), mit einem ähnlichen komplexgebundenen Oxazolinon-Heterocyclus, ebenfalls keinerlei Reaktion mit Wasser zeigt. Weitere Meßdaten konnten bislang nicht erhalten werden.

Wesentlich eindeutiger verlaufen die Additionen von Kohlenstoffdisulfid an deprotonierte, komplexgebundene Isocyanide. Grundsätzlich sind die in Schema 5 angegebenen Reaktionsvarianten zu diskutieren.

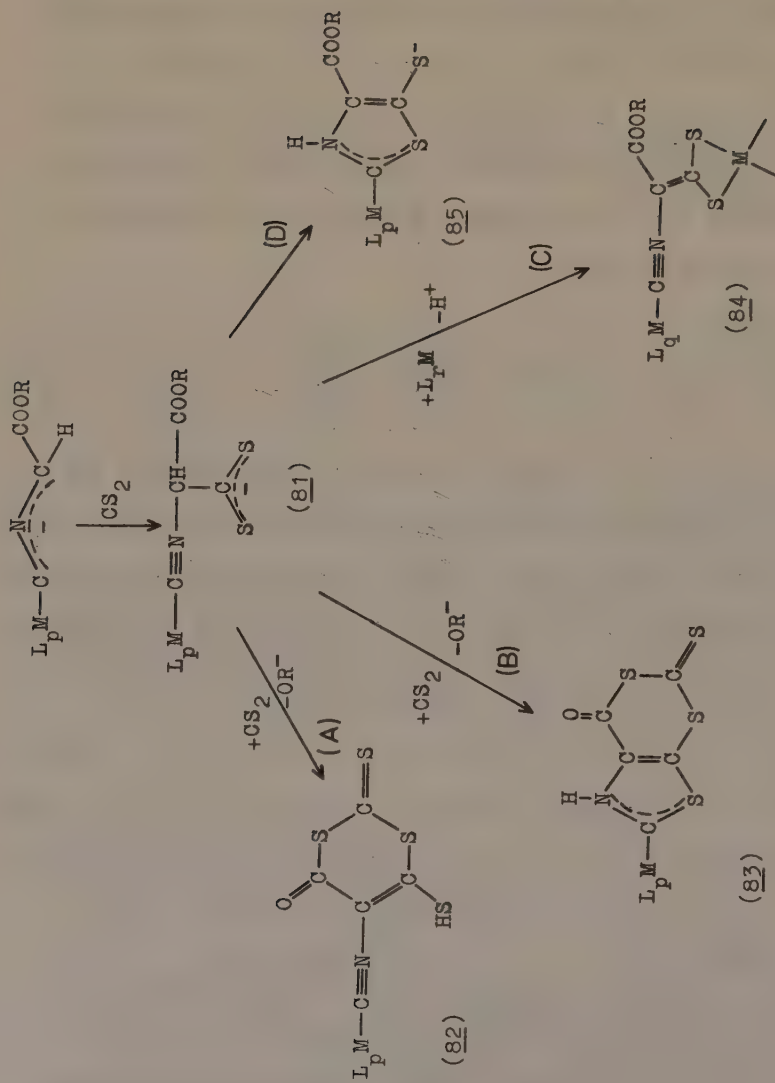
Zu A), B):

Die Addition eines zweiten Moleküls Kohlenstoffdisulfid an eines der beiden Schwefelatome des Primärprodukts (81) unter gleichzeitiger oder anschließender Monocyclisierung zum 5-Isocyantetrathioarbiturat-Derivat (82) oder Bicyclisierung zur Spezies (83) wurde im Fall von Kohlenstoffdisulfid nicht festgestellt. Daß eine derartige Reaktionsfolge jedoch prinzipiell möglich ist, zeigen die Umsetzungen von Methylisocyanat mit (7a) und (6b) (vgl. Abschn. I.3.2).

Zu C):

Das Primärprodukt (81) sollte mit seiner 1,1-Dithiolenfunktion als Ligand gegenüber geeigneten Metallfragmenten fungieren können⁹⁰⁻⁹²).

In der Tat zwingen die Meßdaten eines kristallinen Produkts, das aus der Umsetzung von (12) mit Triethylamin in purem Kohlenstoffdisulfid erhalten wurde, zu einer solchen Annahme:



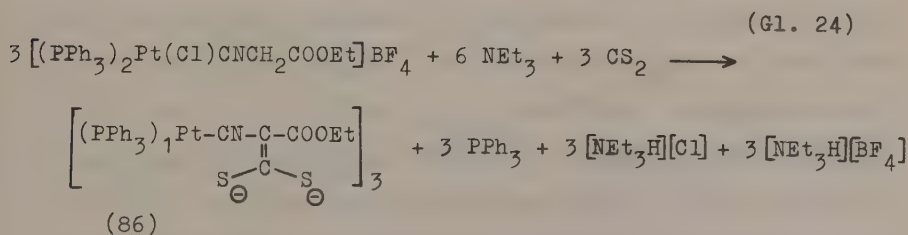
Schema 5: Mögliche Varianten bei der Reaktion von Kohlenstoffdisulfid mit deprotoniertem, komplexgebundenem Carbethoxymethylisocyanid ($\text{R} = \text{Et}$).

(i) Im IR-Spektrum des Produkts (Tab. 22) ist immer noch eine $\nu(\text{CN})$ -Bande, allerdings um 60 cm^{-1} langwellig verschoben, auszumachen. Eine weitere starke Bande bei 1685 cm^{-1} läßt sich einem konjugierten Ester zuordnen.

(ii) Die Werte der Elementaranalyse ($[\%]\text{C, H, N, S}$) belegen den Verlust von einem Chloratom und einem Molekül Triphenylphosphan aus der Ligandensphäre des Metallfragments, sowie die Anwesenheit von zwei Schwefelatomen pro Platinatom.

(iii) Die osmometrische Molmassenbestimmung liefert eine Molmasse, die auf ein trimeres Produkt schließen läßt. Für ein Koordinationsoligomeres spricht auch die gute Löslichkeit in den meisten polaren organischen Lösungsmitteln. Höher aggregierte oder gar polymere Spezies sollten eine deutlich geringere Löslichkeit aufweisen.

(iiii) Einkristallaufnahmen und Diffraktometermessungen ergeben ein trigonales Kristallsystem. Eine dafür typische C_3 -Symmetrieachse kann auch schon aus Modellbetrachtungen postuliert werden. Reaktionsgleichung 24 und der Strukturvorschlag (86) (Abb. 8) basieren auf diesen Befunden.



Eine Umsetzung des Tosylmethyloisocyanid-Komplexes (11) mit Triethylamin in Kohlenstoffdisulfid ergab eine Verbindung (87),

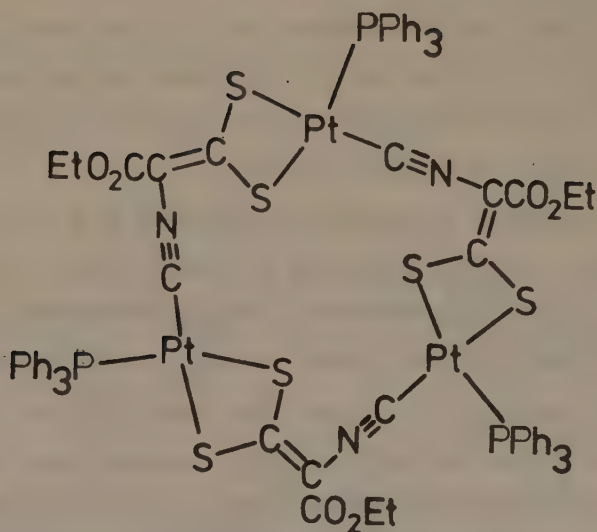


Abbildung 8: Strukturvorschlag für die trimere Verbindung (86).

dessen IR-Spektrum wiederum den Erhalt und eine langwellige Verschiebung der Isocyanfunktion anzeigt. Es dürfte sich um einen zu (86) analogen Komplex handeln.

In der Absicht, eine Selbstkondensation durch Absättigung des Dithiolato-Systems zu verhindern und somit eine monomere Spezies herzustellen, führten wir die Reaktion von (12) mit Triethylamin und Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart des zweifach Chlor-verbrückten Komplexes $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ (vgl. S. 8) (Molverhältnis 1:10:1/2) durch. Wir erhielten zwar eine im Vergleich zu (86) Platin-reichere Verbindung, der gefundene Schwefelanteil läßt jedoch eher einen Komplex des Typs (88), mit zwei Molekülen Kohlenstoffdisulfid pro Stickstoffatom vermuten (vgl. Abb. 9).

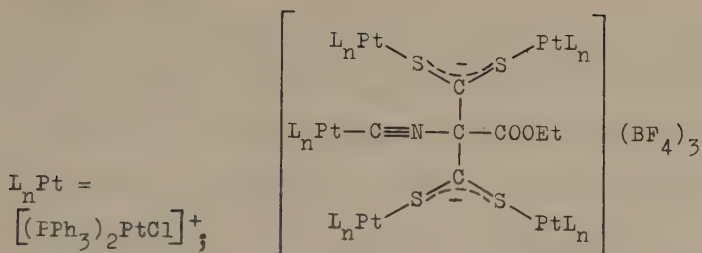


Abbildung 9: Strukturvorschlag für Verbindung (88).

Zu D):

Läßt man statt des Carbethoxymethylisocyanidplatin(II)-Komplexes (12) die entsprechende Au(I)-Verbindung (9) (S. 7) mit Triethylamin und Kohlenstoffdisulfid reagieren, erhält man ein als gelbes Pulver anfallendes Produkt (89), dem wir aufgrund des IR-Spektrums (Tab. 22) einen Thiazol-5-thiolato-Liganden und aufgrund der völligen Unlöslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln eine polymere Struktur zuschreiben (vgl. Abb. 10).

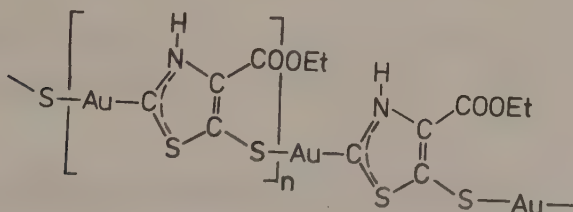
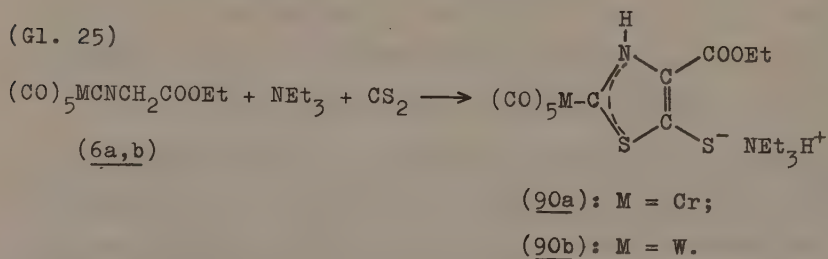


Abbildung 10: Strukturvorschlag für die Verbindung (89).

Die Bevorzugung eines ringförmigen Liganden in (89), gegenüber einer acyclischen Form wie in (86), spiegelt die im Vergleich zu Platin(II) geringere Affinität von Gold(I) zu Schwefel wieder. (89) bedingt eine lineare Anordnung der Liganden am Zentralatom und entspricht damit der Erfahrung, wonach Gold(I) als notorisch zweibindiges Koordinationszentrum nur von den stärksten Liganden in den trigonal ebenen oder gar tetraedrischen Bindungszustand gezwungen werden kann⁹³⁻⁹⁵).

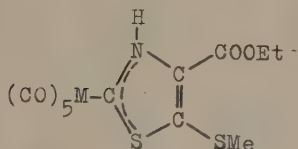
Ein weiteres Beispiel für Fall D) (Schema 5) wurde kürzlich in der Reaktion von (6a) bzw. (6b) mit überschüssigem Triethylamin und Kohlenstoffdisulfid gefunden (Gl. 25)⁴⁶).



Der erfolgte Ringschluß in den Produkten (90a) und (90b) läßt sich aus den üblichen Kriterien wie Wegfall der $\nu(\text{CN})$ -Bande, langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{COOEt})$ -Schwingungen, sowie Auftreten einer $\nu(\text{NH})$ -Bande problemlos ableiten (vgl. Abschn. I.3.1.1, S. 30).

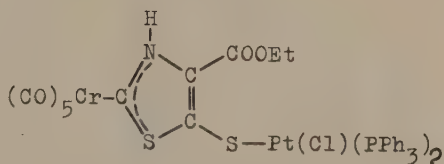
Interessant ist das Verhalten der methylierten Komplexe (91a) und (91b) gegenüber Dichloro(cyclooctadien)palladium(II), einem Metallkomplex mit einem leicht substituierbaren Diolefin-Liganden. Beim Zutropfen einer Lösung dieser Verbindung zu den jeweiligen gelösten Komplexen (91a) bzw. (91b) wurden sofort

weiße Niederschläge erhalten, die als Resultate einer Übertragung des Carbenliganden vom $\text{K}(\text{CO})_5^-$ zum PdCl_2 -Fragment erkannt wurden⁴⁶⁾.



(91a): M = Cr;

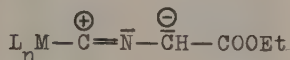
(91b): M = W.



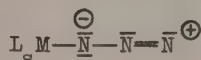
(92)

Eine Umsetzung der salzartigen Verbindung (90a) mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ liefert dagegen den über die exocyclische Thiolatfunktion an Platin(II) koordinierten zweikernigen Komplex (92) (vgl. Abschn. I.3.3.3, S. 56).

Die Regiospezifität der CS_2 -Cycloaddition an "Metall-Nitrilide" (Abb. 11a) ist, wie schon in der Einleitung diskutiert (S. 3), durch den Einfluß des Metalls vorgegeben. Interessanterweise wird die Ladungsverteilung in Azidokomplexen hauptsächlich durch eine mesomere Form beschrieben (Abb. 11b), bei der das negative Zentrum in α -Stellung zum Metall steht⁹⁶⁾.



(a)



(b)

Abb. 11: Ladungsverteilung in "Metall-Nitrilyliden" (a) und in Azidokomplexen (b).

Tabelle 22: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (86), (88), (89), (90a)⁴⁶⁾ und (92).

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	Schwingungen d. heterocycl. Liganden	Sonstige
$\left[\begin{array}{c} (\text{PPh}_3)\text{PtCNCCOOEt} \\ \parallel \\ \text{CS}_2 \end{array} \right]_3^c$ <u>(86)</u>	a	2170s	1685vs, 1455vs, 1285vs, 1140s.	
$(\text{88})^c$	a	2190s	1685vs, 1455vs, 1282vs, 1142m.	540s [$\nu(\text{cis-Pt}(\text{PPh}_3)_2$); 1055vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ \text{-Au-C-S-Au-} \end{array}$ <u>(89)</u>	a	3170m	1695sh, 1662vs, 1512s, 1445m, 1290s, 1185m.	
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{CrC-S-C(S}^-\text{)NEt}_3^+ \end{array}$ <u>(90a)</u>	a	3375m	Löslichkeit der Substanz für Lösungs-IR-Spektren zu gering.	2800-2650w, b [$\nu(\text{NEt}_3\text{H}^+)$]; 2060s, 1980sh, 1930vs [$\nu(\text{CO})$]
$\begin{array}{c} \text{NH-C(COOEt)} \\ \parallel \\ (\text{CO})_5\text{CrC-S-C(S) [Pt(PPh}_3)_2\text{Cl}] \end{array}$ <u>(92)</u>	b	3375m	1690m	2058s, 1975sh, 1927vs [$\nu(\text{CO})$]
	a	3270m	1662s, 1498m, 1432m, 1328s, 1255m, 1178m.	2050s, 1978s, 1920vs, 1898vs [$\nu(\text{CO})$]
	b	3340w	1710sh, 1685s, 1605s.	2055s, 1978sh, 1925vs [$\nu(\text{CO})$].

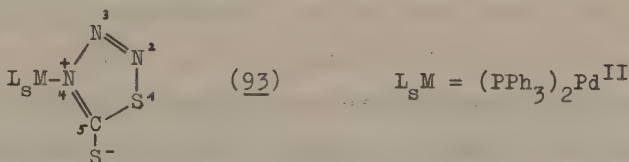
a KBr; b Lösung (CH_2Cl_2); c IR-Absorptionen der festen und der gelösten Substanz nicht verschieden.

¹H-NMR-Daten^a der Verbindung (86).

C ₆ H ₅	COOCH ₂ CH ₃	COOCH ₂ CH ₃
7,9-7,3(m,15H)	3,79(q,2H) J7,0 Hz	0,72(t,3H)

^a vgl. Fußnote a) S. 12.

Dementsprechend sollte sich Kohlenstoffdisulfid an den 1,3-Dipol L_SM-N₃ unter Ausbildung eines N(4)-koordinierten 1,2,3,4-Thiatriazol-5-thiolats (93) addieren.



Die Koordination des Liganden über das N(4)-Atom konnte in derartigen Komplexen jedoch nicht bewiesen werden, da zusätzlich auch Koordinationsmöglichkeiten über das N(3)-, das N(2)- und das Thiolat-S-Atom gegeben sind^{96,97}).

I.6. Versuche zur Umsetzung von Benzylisocyanid-Platin(II)- und Benzylisocyanid-Chrom(0)-Komplexen mit Dipolaro- philen.

Die unter Abschn. I.1 beschriebenen Komplexe (8) und (13) erwiesen sich hinsichtlich der Cycloaddition von Isocyanaten und Kohlenstoffdisulfid als unreaktiv. Die Aktivierung der α -Methylenprotonen reicht hier nicht aus, um, wie im Fall von Carbalkoxymethylisocyanid- und Tosylmethylisocyanidkomplexen, Heterocyclensynthesen zu gestatten. Bei Reaktionen stärkerer Basen als Triethylamin mit der Platinverbindung (13) kommt es lediglich zu "Carbenadditionen" ²³⁾ der Basen an die Isocyanatgruppe. Das diesbezügliche Reaktionsverhalten der Chromverbindung (8) ist nicht eindeutig; jedenfalls konnten keine definierten Produkte erhalten werden.

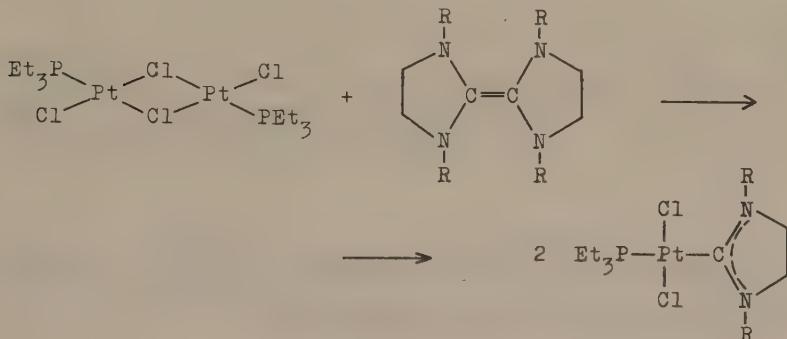
I.7. Synthesen Metall-C-gebundener Heterocyclen in der Literatur.

Sie lassen sich unterteilen in solche, die die direkte Einführung des "fertigen" heterocyclischen Liganden in ein Metallfragment beinhalten (A) und solche, in denen der heterocyclische Ligand erst am Metallfragment aufgebaut wird (B). Allgemein ist festzustellen, daß die erstgenannte Methode nur in Ausnahmefällen glatt verläuft. Einheitlichere Produkte und hohe Ausbeuten erhält man durch die Synthese "am Komplex".

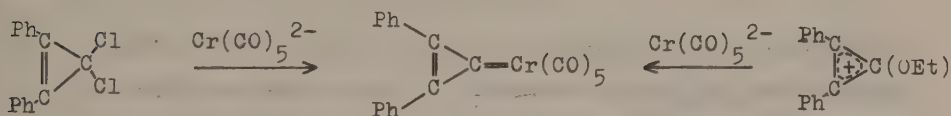
Zu (A):

Eine Methode mit weitem Anwendungsbereich ist die Reaktion von

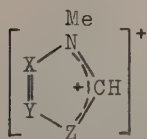
elektronenreichen Olefinen mit Übergangsmetallkomplexen, die nucleophilen Angriffen zugänglich sind und in denen das Metall in niedrigen Oxydationsstufen vorliegt⁹⁸⁻¹⁰¹).



Dreiring-Carbenkomplexe konnten durch Reaktion von Carbonylmetallanionen mit Dichloro-1,2-diphenylcyclopropen¹⁰²⁻¹⁰⁴) und mit 3-Ethoxy-1,2-diphenylcyclopropenylium-tetrafluoroborat¹⁰⁵) erhalten werden.

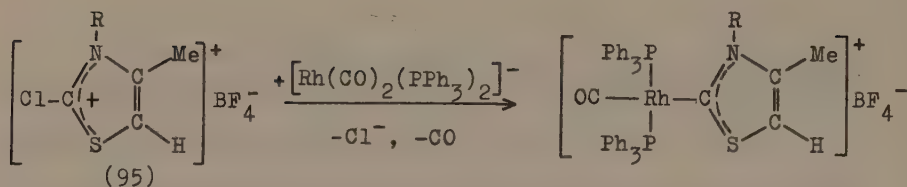
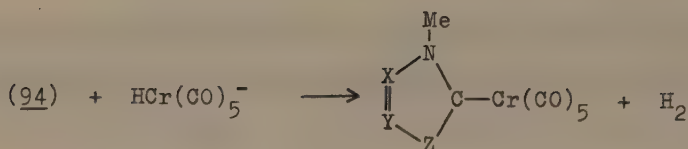


Reaktionen von Hydridocarbonylmetall-Anionen mit Kationen des Typs (94) führen unter H_2 -Entwicklung zu heterocyclischen Carbenkomplexen. 2-Chlor-thiazoliumsalze [(95)] , reagieren mit Übergangsmetallkomplexen im Sinne einer oxydativen Addition^{109,110}).

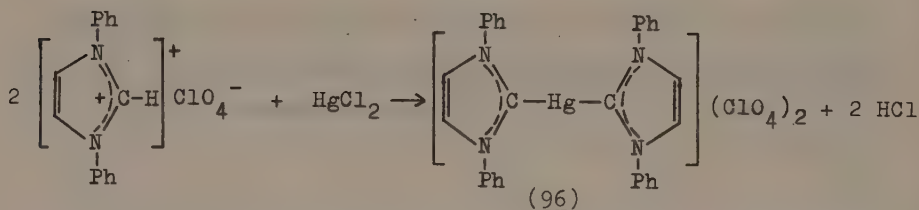


(94)

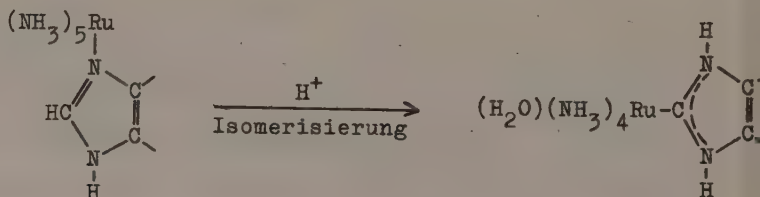
- X = Y = CH; Z = S^{102,103})
- X = Y = CH; Z = NMe^{102,103,106})
- X = Y = N; Z = NMe^{102,103,107})
- X = N; Y = CH; Z = NMe^{102,103,108})



Wanzlick et al. erhielten aus Imidazolium-perchlorat und Quecksilber(II)-chlorid den Biscarbenkomplex (96)¹¹¹⁾.



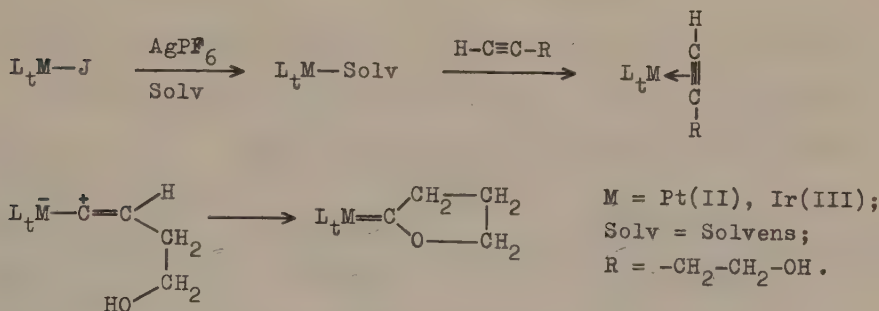
Spezielle N-gebundene Imidazol-Rutheniumkomplexe unterliegen unter aciden Bedingungen einer Bindungsisomerisierung zu C-gebundenen Carbenkomplexen¹¹²⁾.



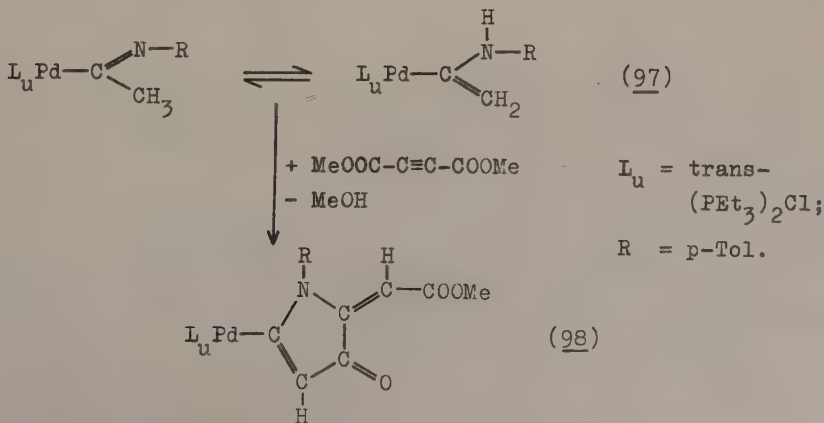
Zu (B):

Zur Synthese von Heterocyclen am Komplex eignen sich die von

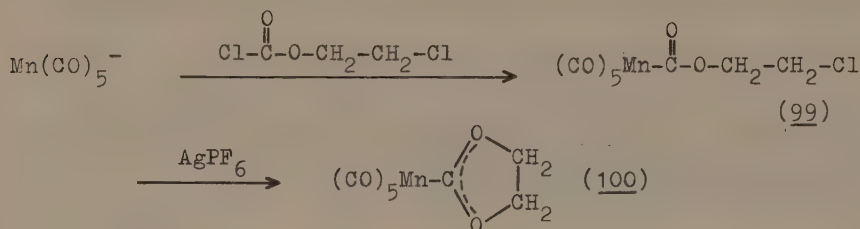
H.C. Clark et al. durchgeführten Reaktionen von Iridium(III)- bzw. Platin(II)-Komplexen mit β -Hydroxyacetylenen¹¹³⁻¹¹⁵). Über einen mehrstufigen Mechanismus (Koordination des Acetylens an den kationischen Metallkomplex, Bildung eines Metall-stabilisierten Carboniumions und nucleophiler Angriff der OH-Gruppe am positivierten Kohlenstoffatom) werden cyclische Carbenkomplexe erhalten.



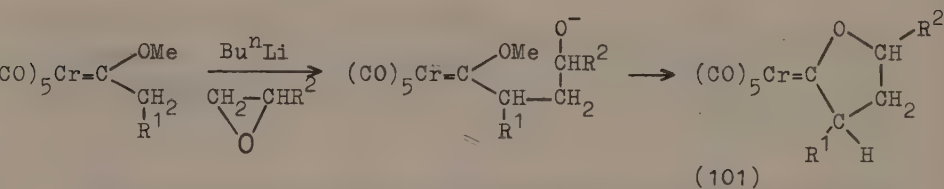
Der C-gebundene Metall-Imin-Komplex (97), für den man eine Ketimin-Enamin-Tautomerie annimmt, reagiert mit Dimethylacetylendicarboxylat zum Pyrrolderivat (98). Die Koordination über ein C-Atom ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert¹¹⁶).



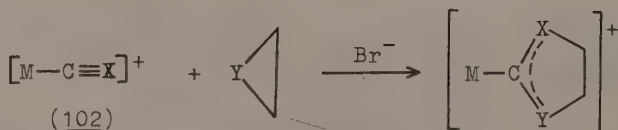
F.G.A. Stone gelang es, aus dem Acylkomplex (99) durch intramolekulare Cyclisierung den 2,5-Dioxacylpentyliden-Komplex (100) darzustellen¹¹⁷).



Die Reaktion der konjugierten Base von (Methylmethoxycarben)-pentacarbonylchrom(0) mit Epoxiden ergibt alkylierte Carbenkomplexe des Typs (101)¹¹⁸).



CO- bzw. CS-Liganden kationischer Metallkomplexe des Typs (102) reagieren mit Aziridin, Oxiran und Thiiran unter dem Einfluß spezieller Ammoniumbromide zu cyclischen, Metall-gebundenen Carbenen¹¹⁹).



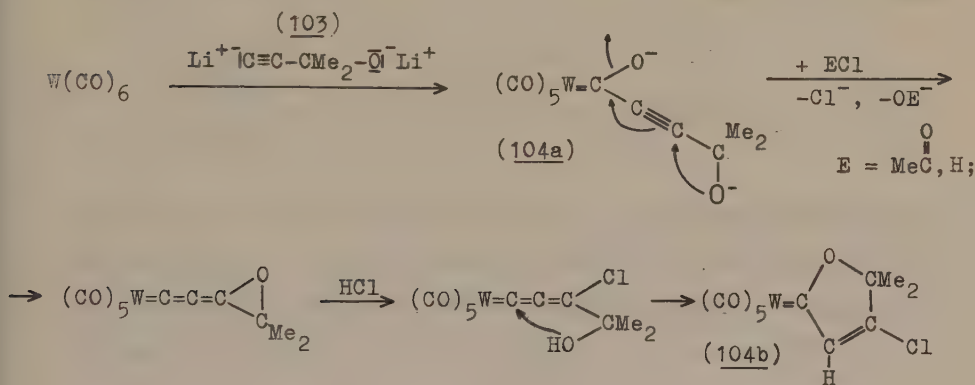
X = O, S;

Y = NH, O, S;

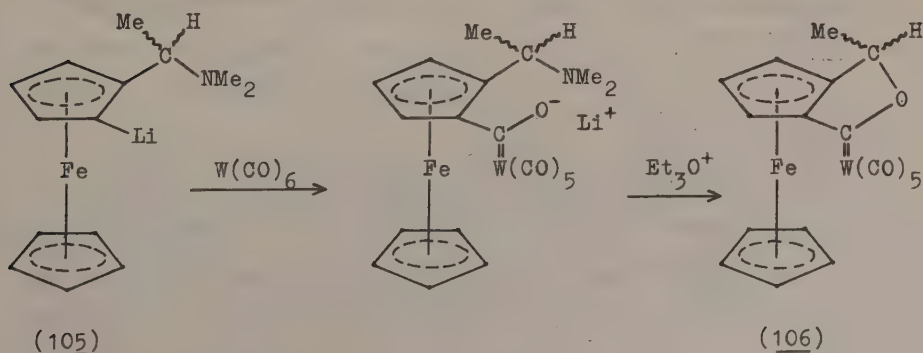
M = CpFe(CO)₂, CpMn(CO)(NO), CpRu(CO)₂, CpFe(CO)(PPh₃);

Anion: PF₆⁻.

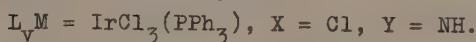
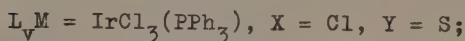
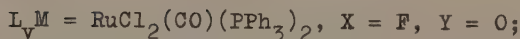
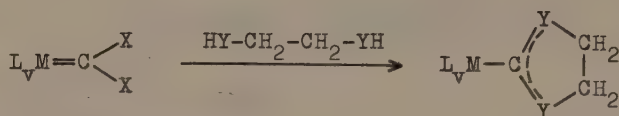
Zweifach lithiiertes 2-Methyl-3-buten-2-ol [(103)] reagiert mit Hexacarbonylwolfram zum Acylatkomplex (104a). Die anschließende Behandlung mit Acetylchlorid oder Salzsäure liefert den cyclischen Carbenkomplex (104b)¹²⁰.



Aus 1-(1-Dimethylaminoethyl)-2-lithioferrocen (105) und Hexacarbonylwolfram entsteht u.a. auch der zweikernige Carbenkomplex (106)¹²¹. Bemerkenswert an dieser Umsetzung ist, daß der Reaktionspartner (105) des Carbonyl-Metallkomplexes beide Funktionen enthält, die zur Bildung eines Carbenkomplexes erforderlich sind.



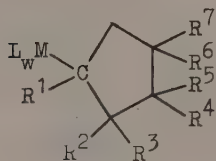
Arbeiten von W.R. Roper beschreiben Umsetzungen von Difluorocarbenkomplexen mit Ethandiol-(1,2)¹²²⁾ und von Dichlorocarbenkomplexen mit Ethandiamin-(1,2) und Ethanthiol-(1,2)¹²³⁾. In allen Fällen werden die entsprechenden cyclischen Carbenkomplexe erhalten.



Ein außerordentlich ergiebiges Reaktionssystem beschreibt A. Wojcicki in den Umsetzungen von Allyl-, Propargyl- und Allenyl-Komplexen (Metallfragmente: $(\text{CO})_5\text{Mn}$, $(\text{CO})_5\text{Re}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$) mit zahlreichen Verbindungen ungesättigten, elektrophilen Charakters.

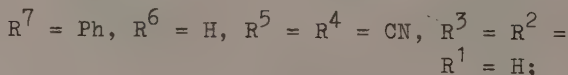
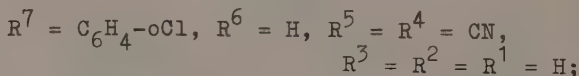
Eingehend untersucht wurden Reaktionen von Olefinen und Isocyanaten mit Komplexen des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1\text{-allyl})$:

Olefine $\text{R}^4\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^6\text{R}^7$ ergeben Metall-cyclopentadienyl-Komplexe (107)¹²⁴⁻¹³⁵⁾,

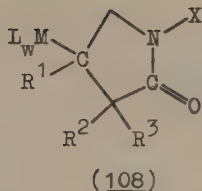


(107)

z.B.:



mit Isocyanaten werden Komplexe mit γ -Lactam-Ringen [(108)] erhalten^{129,136-138}.



z.B.:

$X = \text{ClSO}_2, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2, \text{CCl}_3\text{C}(=\text{O}),$
 $\text{CH}_3\text{OSO}_2, 2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3.$

$R^1, R^2, R^3: \text{H, alkyl, aryl, OR, SO}_2\text{R, Cl}.$

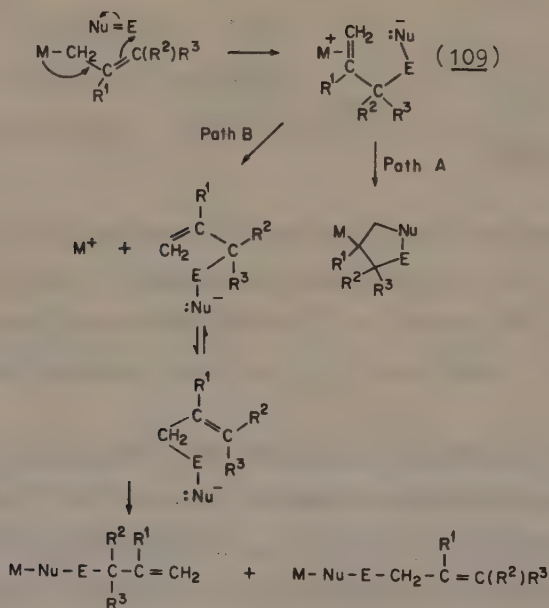
Die Geschwindigkeit der Cycloadditionen hängt von der Elektrophilie der jeweils zugesetzten Dipolarophile ab. Während sich z.B. $\text{Cl-SO}_2\text{-NCO}$ schnell an η^1 -Allylkomplexe addiert, ist eine Reaktion mit Ph-NCO oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{-NCO}$ nicht feststellbar¹²⁹).

Ähnlich η^1 -Allylkomplexen gehen auch η^1 -Propargyl- und η^1 -Allenylkomplexe Cycloadditionen ein. Während bei den η^1 -Allylkomplexen häufig mit Insertionen in die Metall-C- σ -Bindung als Konkurrenzreaktion zu rechnen ist, werden bei η^1 -Propargylkomplexen ausschließlich Cycloadditionsprodukte gebildet¹³). Bei η^1 -Allenylkomplexen ist die Frage nach dem Auftreten von Insertionsprodukten noch ungeklärt.

Der Mechanismus der Reaktion von η^1 -Allyl- (bzw. -Propargyl-) Komplexen mit ungesättigten, elektrophilen Verbindungen (E=Nu) ist in Schema 6 dargestellt.

Cycloadditionen (Reaktionsweg A) sind im allgemeinen bevorzugt. Sie treten nur dann zugunsten von Insertionen (Reaktionsweg B) in den Hintergrund, wenn die Nucleophilie des ne-

gativen Endes im Zwitterion (109) und/oder sterische Faktoren einem Ringschluß im Wege stehen (z.B. bei SO_2 , SnCl_2 , Acetylen).



Schema 6: Mechanismus der Reaktion von η^1 -Allyl- (bzw. -Propargyl-) Komplexen mit ungesättigten, elektrophilen Verbindungen ($\text{E}=\text{Nu}$)^{*)}.

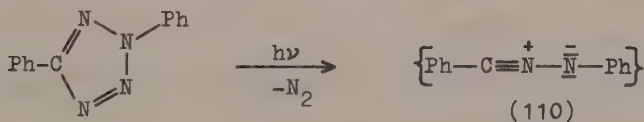
^{*)} entnommen aus A. Wojcicki loc. cit. 124.

II. Stabilisierung metallkoordinierter α -deprotonierter Isocyanide durch Komplexbildung.

II.1. Synthese und Charakterisierung von Pentacarbonyl{[chlorobis(triethylphosphan)platinio]carbethoxymethylisocyanid}chrom(0) und -wolfram(0).

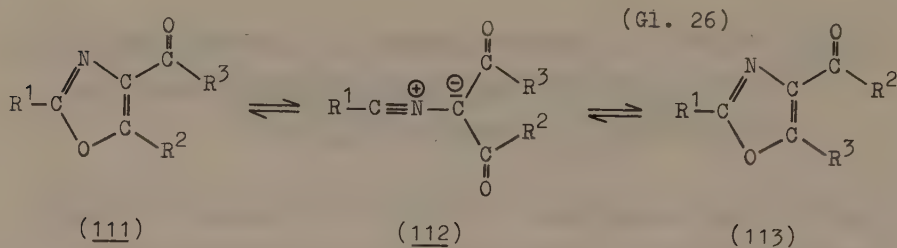
In der organischen Chemie existiert eine Vielzahl von Systemen, die sich als 1,3-zwitterionische Grenzstrukturen beschreiben lassen und insbesondere durch Huisgen und Mitarbeiter intensiv erforscht worden sind. Vielfach handelt es sich dabei um "in situ" erzeugte Zwischenstufen, die sich Isolierungsversuchen widersetzen.

So ist z.B. Diphenylnitrilimin (110), das durch Bestrahlen von 2,5-Diphenyltetrazol erhalten wurde, dermaßen thermolabil, daß es bei 10 K lediglich IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte¹⁴⁰⁾.



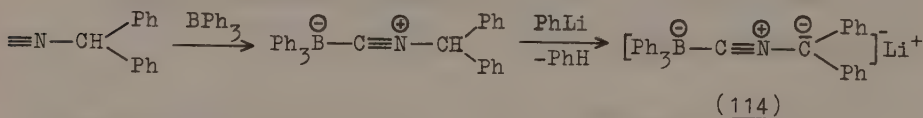
Auch Nitrilylide konnten bisher nur durch Abfangreaktionen, in der Regel Cycloadditionen, nachgewiesen werden. Sie wurden erstmalig im Zusammenhang mit der Isomerisierung von 4-Acyl-substituierten Oxazolen erwähnt^{142,141)} (Gl. 26). Mechanistische Studien¹⁴³⁻¹⁴⁵⁾ und theoretische¹⁴⁶⁾ Überlegungen machen hierfür den in Gl. 26 angegebenen Reaktions-

verlauf wahrscheinlich: Die electrocyclische Ringöffnung von (111) führt zum (nicht isolierbaren) Nitrilylid (112), das unter 1,5-Cyclisierung zum Endprodukt (113) weiterreagiert.



Ein in Lösung kurzzeitig beständiges Nitrilylid wurde 1968 von Hesse und Mitarbeitern beschrieben¹⁴⁷⁾. Die Reaktion von Phenyllithium mit dem 1:1 Addukt aus Triphenylboran und Benzhydrylisocyanid führt zur Spezies (114), die mit Aldehyden und Ketonen Cycloadditionen eingeht (Gl. 27).

(Gl. 27)



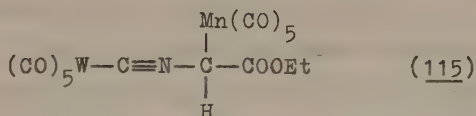
Die bei den Cycloadditionen in den Abschnitten I.2 bis I.4 als "in situ" Zwischenstufen postulierten komplexgebundenen^{*)} α -deprotonierten Isocyanide können nun ebenfalls als 1,3-Dipole vom Typ "Metall-Nitrilylid" aufgefaßt werden. Auch ihre Isolierung ist nicht ohne weiteres möglich.

Frühere Versuche, die Metallkomplexe von Benzyl-, Carboethoxy-

*) Unkoordinierte α -metallierte (M = Li, Na, K) Isocyanide sind als solche noch keine 1,3-Dipole.

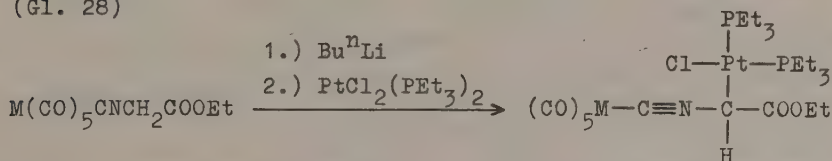
methyl- und Tosylmethyloisocyanid mit n-Butyllithium, Kaliumtert.-butanolat und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid zu deprotonieren, erbrachten zwar Hinweise auf eine jeweils erfolgte Deprotonierung, doch ließen sich die erhaltenen salzartigen Produkte durch anschließende Protonierung nicht wieder in die Ausgangskomplexe zurückführen⁴⁶⁾.

Ein erster Erfolg zeichnete sich ab, als man Bromopentacarbonylmangan(I) mit (6b) in Gegenwart von n-Butyllithium zur Reaktion brachte: Der Mangan-koordinierte 1,3-Dipol (115) konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden⁴⁶⁾.



Stabile Komplexe der labilen Spezies "Metall-Nitrilylid" wurden schließlich aus der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Pentacarbonyl(carbethoxymethyloisocyanid)chrom(0) und -wolfram(0) mit n-Butyllithium und cis-Dichlorobis(triethylphosphan)platin(II) erhalten (Gl. 28). Die Produkte (116a) und (116b) sind schon nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein.

(Gl. 28)



(6a): M = Cr;

(116a): M = Cr;

(6b): M = W.

(116b): M = W.

Von (116b) konnten sogar Kristalle einer für die Röntgenstrukturbestimmung ausreichenden Qualität erhalten werden. Bei mehrmaligem Umkristallisieren kommt es allerdings zur allmählichen Zersetzung.

Die IR-Spektren von (116a) und (116b) setzen sich aus den charakteristischen Bandenmustern des $M(CO)_5CN-$ ($M = Cr, W$) und $PtCl(PEt_3)_2$ -Fragments zusammen (Tab. 25). Die Lage der $\nu(CN)$ -Bande ist gegenüber der in den Ausgangskomplexen (6a) und (6b) nur unwesentlich verändert. Dies entspricht der häufig gemachten Beobachtung, daß elektronische Effekte über die $\equiv N-C$ Bindung an die Isocyanfunktion nur schlecht weitergegeben werden¹⁴⁸). Lediglich die $\nu(COOEt)$ -Banden sind jeweils um 30 cm^{-1} langwellig verschoben, was als Indiz für eine α -carbanionische, allerdings komplexgebundene Spezies zu werten ist.

Strukturspezifischere Aussagen liefern NMR-Messungen. Das $^{31}P\{H\}$ -NMR-Spektrum von (116b) zeigt zwei nicht äquivalente, direkt an Platin gebundene Phosphor-Kerne mit den dafür typisch großen Kopplungen an. Die daraus zu folgernde cis-Anordnung der beiden PEt_3 -Gruppen wird durch das Auftreten von zwei verschieden großen ($^{195}Pt, P$)-Kopplungskonstanten bestätigt (Tab. 23). Für eine trans- $PtCl(PEt_3)_2$ Einheit wäre dagegen nur ein Signal mit nur einem Satellitenpaar zu erwarten; wegen der C_{2v} -Symmetrie der trans- $PtCl(PEt_3)_2$ Gruppe bleibt trotz des benachbarten chiralen Kohlenstoffatoms die Äquivalenz der beiden Phosphor-Kerne erhalten.

Zum Vergleich seien die ($^{195}Pt, H$)-Kopplungskonstanten von Verbindung cis- $[PtCl(Me)(PEt_3)_2]$ [(117)] angeführt¹⁴⁹) (Tab. 23):

Tabelle 23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen (117)¹⁴⁹), (116b) und (120)^a.

	$\begin{array}{c} \text{P}^1\text{Et}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Pt}-\text{P}^2\text{Et}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{117})$	$\begin{array}{c} \text{P}^1\text{Et}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Pt}-\text{P}^2\text{Et}_3 \\ \\ (\text{CO})_5\text{WCN}-\overset{\text{H}^1}{\text{C}}-\text{COOEt} \end{array} \quad (\text{116b})$	$\begin{array}{c} \text{P}^1\text{Ph}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Pt}-\text{P}^2\text{Ph}_3 \\ \\ (\text{CO})_5\text{CrCN}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOEt} \end{array} \quad (\text{120})$
$^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P}^1)$	1719 Hz	2231 Hz	2192 Hz
$^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P}^2)$	4179 Hz	3838 Hz	4109 Hz
$\delta(\text{P}^1)$	- 14,6 ppm	- 10,1 ppm	- 17,9 ppm
$\delta(\text{P}^2)$	- 8,7 ppm	- 6,6 ppm	- 17,9 ppm

^a Chemische Verschiebungen δ (ppm) bezogen auf 85%ige Phosphorsäure; negative Werte: Tieffeldverschiebung; Lösungsmittel: CD_2Cl_2 .

Der verglichen mit dem Chloratom stärkere trans-Einfluß der Methylgruppe bedingt eine Minderung der Elektronendichte am trans-ständigen P^1 -Atom und damit eine wesentlich niedrigere ($^{195}\text{Pt}, \text{P}$)-Kopplungskonstante als für das zum Chloratom trans-ständige P^2 -Atom. Denkt man sich die Methylgruppe in (117) durch den C-Liganden " $\text{W}(\text{CO})_5\overset{\oplus}{\text{C}}\text{NCHCOOEt}$ " ersetzt, so haben wir Verbindung (116b) vor uns. Auch hier lassen sich die unterschiedlichen $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, \text{P})$ -Werte mit einem stärkeren trans-Einfluß der $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCHCOOEt}$ -Gruppe und einem schwächeren trans-Einfluß des Chloratoms erklären.

Die ^1H -NMR-Spektren von (116a) und (116b) sind bis auf un-

wesentliche Unterschiede in den δ -Werten deckungsgleich (Tab. 24). Im Folgenden wird daher nur das ^1H -NMR-Spektrum von (116a) näher beschrieben.

Dieses wird beherrscht von zwei breiten Multipletts zwischen 1,0 und 2,5 ppm, die den Protonen der beiden PET_3 -Gruppen zuzuordnen sind. Von den Protonensignalen der Estergruppe ist nur das Quartett der Methylenprotonen auszumachen, das Triplet der Methylprotonen wird von den PET_3 -Protonensignalen verdeckt.

Der hauptsächlich interessierende Teil, nämlich das Signal des Protons in α -Position zum Platinatom besitzt nur geringe Intensität. Dennoch ist das Aufspaltungsmuster, das in allen Einzelheiten der postulierten Struktur entspricht, gut zu erkennen. Es zeigt die typische Signalform des X-Teils eines ABX-Spin-systems ($A = \text{P}^1$, $B = \text{P}^2$, $X = \text{H}$), nämlich zwei benachbarte, weitgehend intensitätsgleiche, zusätzlich mit Platinsatelliten versehene Dubletts.

Die Zuordnung der beiden verschiedenen (P,H)-Kopplungskonstanten erfolgt durch Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3)(\text{P-P})^*)$; nach Bennett et al. ist der $^3\text{J}(\text{P,H})$ -Wert für die trans-Kopplung größer als der für die cis-Kopplung^{150, 151}). Die für (116a) gefundenen $^3\text{J}(\text{P,H})$ -Werte stimmen mit denen von cis- $[\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3)(\text{P-P})]$ und cis- $[\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ ¹⁵¹) gut überein. Wir ordnen daher die größere Kopplungskonstante (10,2 Hz) einer Kopplung mit dem zum "anionisierten" C-Atom trans-ständigen P^1 -Atom, die kleinere Kopplungskonstante (6,4 Hz)

*) P-P: $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$

einer Kopplung mit dem cis-ständigen P^2 -Atom zu.

Die $(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Kopplungskonstante des Protons H^1 (Tab. 23, S. 109) im ^1H -NMR-Spektrum von (116a) beträgt 87,2 Hz (Tab. 24, S. 112) und liegt damit in der Größenordnung von $^2J(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Werten vergleichbarer cis-Komplexe des Typs $\text{PtX}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{NCS}, \text{NO}_2$). Für trans-Komplexe des gleichen Typs wurden $^2J(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Werte größer als 105 Hz gefunden¹⁵²⁾. Eine Erklärung für diese deutliche cis/trans-Abhängigkeit der Größe der $(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Kopplung stammt von H.C. Clark et al.¹⁵³⁾: Danach verursacht eine Zunahme des trans-Effekts des Liganden trans zu CH_3 (wie z.B. beim Ersatz von Cl^- durch PPh_3) eine Schwächung der $(^{195}\text{Pt},\text{H})$ -Kopplung.

II.2. Röntgenstrukturanalyse von Pentacarbonyl { [chlorobis-(triethylphosphan)platinio] carbethoxymethylisocyanid }-wolfram(0).

Um die aufgrund der Meßdaten (IR-, ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR-, Massenspektrum^{*)}, Elementaranalyse) vorgeschlagene Konstitution der Verbindung (116b) zu sichern und darüber hinaus erstmals Aufschluß über die Stereochemie eines Platin-fixierten "Metall-Nitrilylids" zu erhalten, führten wir an einem aus THF/Petrolether erhaltenen Einkristall der Verbindung (116b) eine Röntgenstrukturanalyse durch.

*) Das Massenspektrum von (116b) enthält den Peak des Moleküls ($m/e = 903$) und die für Carbonylkomplexe charakteristische Abspaltungsserie von fünf CO-Molekülen.

Tabelle 24: ¹H-NMR-Daten^a der Verbindungen (116a), (116b), (120) und (121a).

	-CN-CH-	COOCH ₂ CH ₃ , COOCH ₂ CH ₃ .	P(CH ₂ CH ₃) ₃ , P(C ₆ H ₅) ₃ ;
(<u>116a</u>)	4,69(dd,1H) ^c ; ³ J(P ₁ ,H)10,2 Hz ^d ; ³ J(P ₂ ,H)6,4 Hz; ² J(Pt,H)87,2 Hz.	4,24(q,2H) ^b J(H,H)7,0 Hz.	2,5-1,7(m,12H); 1,7-1,0(m,21H) ^b .
(<u>116b</u>)	4,61(dd,1H) ^c ; ³ J(P ₁ ,H)10,8 Hz ^d ; ³ J(P ₂ ,H)6,4 Hz; ² J(Pt,H) ^e .	4,17(q,2H) ^b J(H,H)7,0 Hz.	2,6-1,7(m,12H); 1,7-0,9(m,21H) ^b .
(<u>120</u>)	4,0-3,7(m) ^f	4,26(q) ^f ; 1,44 (t,3H) J7,0 Hz.	7,8-6,9(m,30H)
(<u>121a</u>)	3,9-3,6(m) ^g		7,7-7,1(m,30H)

^a vgl. Fußnote a) S.12; ^b COOCH₂CH₃-Signal von P(CH₂CH₃)₃-Signal überdeckt, Integration ergibt insgesamt 20H; ^c Dublett von Dubletts, vgl. Text S. 110; ^d P₁: trans zu C, P₂: cis zu C, vgl. S. 109; ^e ²J(Pt,H) im Fall von (116b) nicht zu erkennen; ^f -CN-CH Signal teilweise mit benachbartem COOCH₂CH₃-Signal überlagert, Integration ergibt insgesamt 3H, vgl. Text S. 122; ^g vgl. Text S. 122, hochfeldverschobenes THF-Signal bei 1,92 ppm.

Tabelle 25: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (116a), (116b), (120), (121a), (121b), (122), (123), (124) und (125).

		$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COOEt})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COOEt})$	Sonst.
<u>(116a)</u>	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PEt}_3)_2 \\ \\ \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{H} \end{array}$	a	2180s	2068s, 1988s, 1945vs, 1908vs	1729sh, 1722s	1188s
		b	2180s	2060s, 1985sh, 1940vs	1720s	1195s
<u>(116b)</u>	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PEt}_3)_2 \\ \\ \text{W}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{H} \end{array}$	a	2180s	2063s, 1989s, 1930vs b, 1900vs	1726sh, 1721s	1185s
		b	2180s	2060s, 1990sh, 1940sh	1720s	1190s
<u>(120)</u>	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \\ \\ \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{H} \end{array}$	a	2175s	2063s, 1988s, 1955sh, 1932vs	1733s	1202s, 1190sh
		b	2175s	2065s, 1995sh, 1945vs	1732s	1190s
<u>(121a)</u>	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \\ \\ \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}-\text{COOMe} \\ \\ \text{H} \end{array}$	a	2180s	2070s, 1990m, 1932vs	1738s	1205m, 1185sh
		b	2180s	2060s, 1990sh, 1945vs	1745s	1190m
<u>(121b)</u>	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \\ \\ \text{W}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}-\text{COOMe} \\ \\ \text{H} \end{array}$	a	2180s	2070s, 1982s, 1930vs b,	1738s	1205s, 1185sh
		b	2180s	2065s, 1980sh, 1940vs	1743s	1190m

550s
[$\nu_{\text{cis-}}$
 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$]

Tabelle 25 (Fortsetzung):

		$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COOEt})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COOEt})$	Sonst.
(122)	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \\ \\ [\text{L}_n\text{PtCN}-\text{C}-\text{COOEt}] \text{BF}_4^- \\ \\ \text{H} \end{array}$	a b	2230m 2225s		1720m b, 1720s, 1710s	1060vs ^b [$\nu(\text{BF}_4)$] 1055vs [$\nu(\text{BF}_4)$]
(123)	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \\ \\ \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}-\text{Ph} \\ \\ \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \end{array}$	a b	2160s 2160s	2055s, 1990m, 1950sh, 1927vs ^b 2055s, 1985sh, 1940vs		
(125)	$\begin{array}{c} \text{ClPt}(\text{PPh}_3)_2 \\ \\ \text{L}_n\text{Pt}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	a	2230m, 2210sh			
(124)	$\text{L}_n\text{Pt}-\text{CH}_2-\text{CN}$ ^d	a	2210s			

^a KBr; ^b Lösung (CH_2Cl_2); ^c vgl. Text S. 124; ^d Verbindung (124) wird zu Vergleichszwecken aufgeführt ; ^e vgl. Text S. 126.

Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter und zeigten, daß die Verbindung monoklin kristallisiert. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Sammlung der Intensitäten der Reflexe wurde ein Kristall der Größe $0,3 \times 0,3 \times 0,35$ mm auf ein automatisches Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Ag-K α -Strahlung) montiert. Gitterkonstanten und andere Kristalldaten finden sich in Tabelle 26, wichtige intramolekulare Abstände und Winkel in Tabelle 27.

Tab. 26: Kristalldaten von (116b).

Summenformel, Molekülmasse	C ₂₂ H ₃₆ NO ₇ ClP ₂ PtW 902,88
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin; P 2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellkonstanten	a = 14,077(4) Å b = 9,353(3) Å c = 24,127(6) Å β = 97,75(2) °
Zellvolumen	V = 3147,6 Å ³
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	Z = 4
Dichte	ρ _{exp} = 1,89(2) g/cm ³ *) ρ _{ber} = 1,905 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient	μ _L (Ag-K α) = 45,4 cm ⁻¹
Wellenlänge	λ(Ag-K α) = 0,5596 Å

*) pyknometrisch nach der Flotationsmethode.

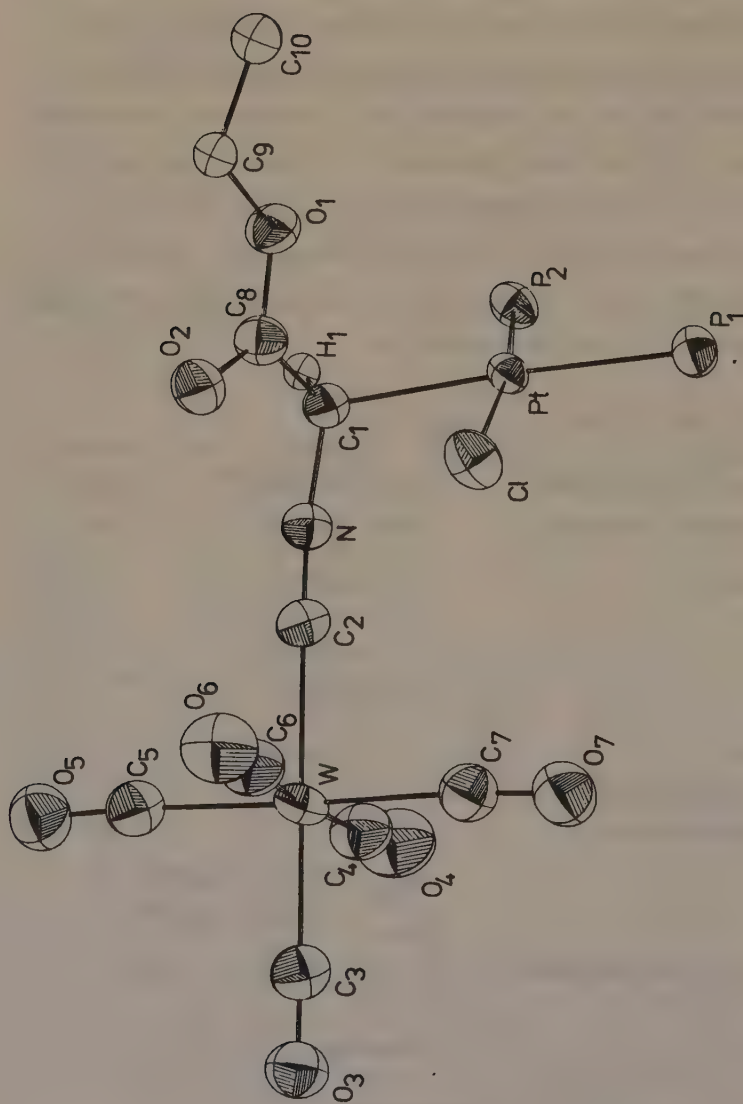


Abb. 12: ORTEP-Zeichnung von (116b). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten¹⁵⁵⁾.

Nach der üblichen Datenreduktion und Mittelung verblieben 2953 als signifikant eingestufte, unabhängige Reflexintensitäten, die als Grundlage für die Strukturberechnung dienten.

Die Schweratomlagen wurden mit Hilfe einer Patterson-Synthese ermittelt und die übrigen Nicht-H-Atome in sukzessiven Differenzen-Fouriersynthesen lokalisiert. Durch Differenzen-Fouriersynthesen ließen sich auch die Lagen der meisten H-Atome erkennen, von denen nur dasjenige am asymmetrischen C₁-Atom (H₁) berücksichtigt wurde. Die Verfeinerung wurde wegen fehlender Absorptionskorrektur bei einem R-Wert von 5,97 % abgebrochen.

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programm¹⁵⁴⁾ an einem TR 440-Rechner durchgeführt, die in Abb. 12 dargestellte Molekülstruktur mit dem Programm ORTEP von Johnson¹⁵⁵⁾ erstellt.

Strukturbeschreibung und Diskussion.

(116b) baut sich aus diskreten zweikernigen Molekülen auf. Das pseudo-oktaedrisch koordinierte Wolframatom ist durch eine CNC-Kette mit einem pseudo-quadratisch-planaren Platinatom verknüpft. Die beiden PtP-Abstände unterscheiden sich deutlich voneinander. Die trans zu Cl befindliche PtP¹-Bindung ist mit 2,248(5) Å erheblich kürzer als die PtP²-Bindung (2,313(7) Å) in trans-Position zum W(CO)₅CNCHCOOEt-Fragment. Beide Werte liegen jedoch in der Größenordnung von Bindungslängen, wie sie allgemein in Platin(II)-Komplexen gefunden werden¹⁵⁶⁻¹⁶⁰⁾.

Die unterschiedlichen Bindungslängen bestätigen gleichzeitig die im Rahmen der Diskussion des ^{31}P -NMR-Spektrums vorgenommene Zuordnung der beiden ebenfalls stark unterschiedlichen ($^{195}\text{Pt}, \text{P}$)-Kopplungskonstanten (Tab. 23): Der gegenüber Cl höhere trans-Einfluß des $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCHCOOEt}$ -Teils bedingt den kleineren $^1J(^{195}\text{Pt}, \text{P})$ -Wert und gleichzeitig den größeren PtP^1 -Bindungsabstand, wie umgekehrt mit dem relativ schwächeren trans-Einfluß des Cl-Atoms ein größerer $^1J(^{195}\text{Pt}, \text{P})$ -Wert und ein kleinerer PtP^2 -Abstand einhergehen. Der PtCl -Abstand liegt mit $2,363(6) \text{ \AA}$ im üblichen Bereich von trans- $(\text{PR}_3)\text{PtCl}$ -Bindungen^{161,162}).

Die PtC -Bindungslänge ist mit $2,16(2) \text{ \AA}$ deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien ($2,08 \text{ \AA}$) und größer als die PtC -Bindungsabstände in Komplexen des Typs $\text{trans}-[\text{PtCl}(\text{R})(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CN}$, $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$: $\text{PtC} = 2,08(1) \text{ \AA}$ ¹⁶³); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{PR}'_3 = \text{PMePh}_2$: $\text{PtC} = 2,081(6) \text{ \AA}$ ¹⁶⁴) und dürfte auf die PEt_3 -Gruppe mit ihrem hohen, z.B. dem H^- -Ion vergleichbaren trans-Einfluß zurückzuführen sein ($\text{trans}-[\text{PtH}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$: $\text{PtC} = 2,16(1) \text{ \AA}$ ¹⁶⁵).

Die beiden elektronegativen Gruppen $-\text{NC}$ und $-\text{COOEt}$ bewirken offenbar keine Verkürzung der PtC -Bindung, obgleich sich in der Literatur Hinweise auf eine Abhängigkeit der PtC -Bindungslänge in Platin-Alkyl-Komplexen von der Elektronegativität der Substituenten im Alkylrest finden. Allgemein nehmen σ -M-C-Bindungsstärken in der Reihenfolge Alkyle ($\text{M}-\text{R}_\text{H}$) < Cyanoalkyle < Fluoroalkyle ($\text{M}-\text{R}_\text{X}$, $\text{X} =$ eine oder mehrere CN- oder F-Gruppen) zu¹⁶⁶).

Tabelle 27: Ausgewählte Atomabstände und Winkel in (116b).

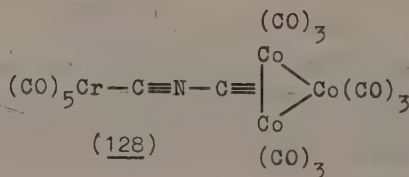
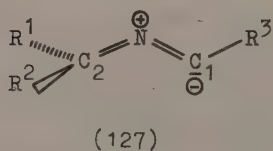
Abstände	[Å]	Winkel	[Grad]
C ₁ - H ₁	0,96(6)	W - C ₂ - N	177(2)
C ₁ - C ₈	1,48(3)	C ₂ - N - C ₁	172(2)
C ₁ - N	1,43(4)	C ₁ -Pt - P ₂	87,0(5)
C ₁ - Pt	2,16(2)	P ₂ -Pt - P ₁	104,6(2)
C ₂ - N	1,12(3)	P ₁ -Pt - Cl	84,2(2)
C ₂ - W	2,11(3)	Cl-Pt - C ₁	84,2(5)
C ₃ - W	1,96(3)	C - W - C	177 - 180 ($\bar{M}$)
C ₃ - O ₃	1,14(3)	P - C _{Et} -C _{Et}	113 ($\bar{M}$)
Pt - Cl	2,363(6)	Winkel um C ₁	110 ($\bar{M}$)
Pt - P ₁	2,313(7)		
Pt - P ₂	2,248(5)		
C ₈ - O ₂	1,22(3)		
C ₈ - O ₁	1,31(3)		
O ₁ - C ₉	1,46(3)		
C ₉ - C ₁₀	1,44(4)		
W - C _{cis}	2,02($\bar{M}$)		
O - C _{cis}	1,14($\bar{M}$)		
P - C _{Et}	1,83($\bar{M}$)		
C _{Et} - C _{Et}	1,53($\bar{M}$)		

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern

$\bar{M}$ = Mittelwert

Im $W(CO)_5$ -Teil des Moleküls (116b) spiegelt der trans-ständige CO-Ligand mit $d(W-C_3) = 1,96(3) \text{ \AA}$ und $d(C_3-O_3) = 1,14(3) \text{ \AA}$ gegenüber $\bar{d}(W-C_{cis}) = 2,02 \text{ \AA}$ und $\bar{d}(C-O)_{cis} = 1,14 \text{ \AA}$ (Tab. 27) den trans-Einfluß eines typischen C-Isocyanids wieder, das am Isocyanid-C-Atom einen Winkel von $177(2)^\circ$ und am Isocyanid-N-Atom einen Winkel von $172(2)^\circ$ aufweist. Letzterer kommt dem aus Mindo/3- und aus ab-initio MO-Rechnungen an Nitrilyliden geforderten CNC-Bindungswinkel von 168° auffallend nahe^{167, 168}).

Allerdings treten Abweichungen bis zu 10° von der linearen CNC-Anordnung bei vielen - auch nichtfunktionellen - Isocyanid-komplexen auf. Auch entsprechen die Bindungsabstände im CNC-Gerüst mit $d(C\equiv N) = 1,12(3) \text{ \AA}$ und $d(\equiv N-C) = 1,43(4) \text{ \AA}$ "normalen CN-Dreifach- und N-sp³C-Einfachbindungen von Alkylisocyanidkomplexen¹⁶⁹). Demgegenüber sollte man für das laut Rechnung "allenstrukturierte" Nitrilylid (127) $\equiv N-C$ Bindungslängen im Doppelbindungsbereich erwarten. Eine solch kurze $\equiv N-C$ Bindung ($1,354(5) \text{ \AA}$) wurde z.B. in der Verbindung (128) gefunden, die als permetallisiertes Methylisocyanid aufgefaßt werden kann¹⁷⁰).

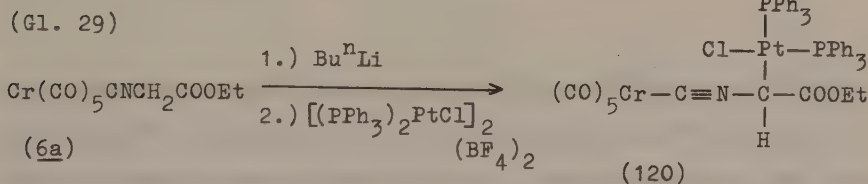


Schließlich kann nicht überraschen, daß das Platin-koordinierte anionische Wolfram-Nitrilylid (116b) nicht die gleiche Struktur hat wie der freie neutrale 1,3-Dipol (127); vielmehr wird man

erwarten, daß es bei seiner Metallkoordination über das sp^2 - C_1 -Atom zu genau der elektronischen Umgruppierung im Sinne einer C_2N -Bindungsverkürzung und einer C_1N -Bindungsaufweitung kommt, die wir an Struktur (116b) vorfinden.

II.3. Pentacarbonyl{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]-carbalkoxymethylisocyanid}chrom(0) und -wolfram(0).

Platin-stabilisierte "Metall-Nitrilylide" lassen sich auch durch Umsetzung von (6a) mit n-Butyllithium und dem zweifach Chlor-verbrückten Komplex $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ herstellen (Gl. 29).

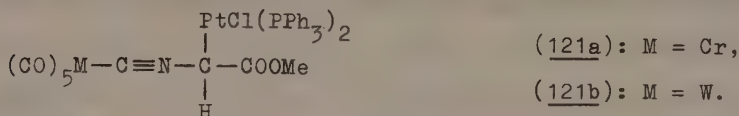


Das Bandenmuster im IR-Spektrum von (120) ist weitgehend das gleiche wie in den Komplexen (116a) und (116b). Eine zusätzliche starke Bande bei 550 cm^{-1} legt die Annahme einer cis-Konfiguration der beiden Triphenylphosphangruppen am Platin nahe (Tab. 25, S. 113). Dies ist zunächst überraschend, da das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Singulett, allerdings mit zwei Sätzen von ^{195}Pt -Satelliten aufweist (Tab. 23, S. 109) .

Auf den ersten Blick würde man auf ein trans-konfiguriertes

Pt(PPh₃)₂-System schließen. Wir vermuten jedoch ein zufälliges Zusammenfallen der Resonanzsignale zweier nichtäquivalenter, cis-konfigurierter Phosphorkerne. Die beiden ¹J(¹⁹⁵Pt,P)-Werte von (120) liegen in der gleichen Größenordnung wie die (¹⁹⁵Pt,P)-Kopplungskonstanten von (116b).

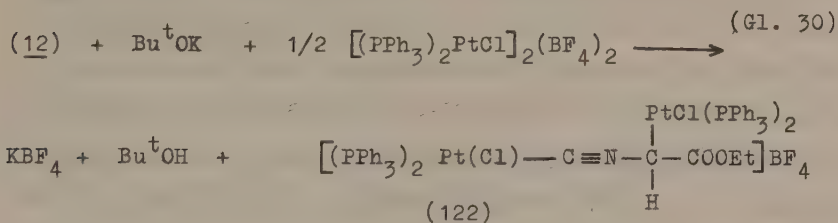
Im ¹H-NMR-Spektrum von (120) sind das Quartett der COOEt-Gruppe und das Signal des α-C-Protons zu eng benachbart, um dessen Aufspaltungsmuster eindeutig erkennen zu können (vgl. Tab. 24, S. 112). Wir stellten deshalb die zu (120) analogen Verbindungen (121a) und (121b) her, indem wir (7a) bzw. (7b) mit n-Butyllithium und [(PPh₃)₂PtCl]₂(BF₄)₂ zur Reaktion brachten.



Anstelle des Quartetts der Ethylgruppe sollte das weniger breite Singulett der Methylgruppe treten und somit eine Überlagerung des interessierenden Protonensignals vermieden werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von (121a) enthält im Erwartungsbereich des α-CH-Signals jedoch nur ein intensitätsstarkes, an beiden Flanken strukturiertes Singulett, d.h., α-C-Proton- und Methylprotonensignal fallen zusammen. Zusätzlich enthält das Singulett das tieffeldverschobene Protonensignal von THF, welches bei der Kristallisation von (121a) mit eingeschlossen wird.

II.4. Chloro{[Chlorobis(triphenylphosphan)platinio]carbethoxymethylisocyanid}bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat.

Durch Umsetzung von (12) mit $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ in Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat erhielten wir eine Spezies (122), die sich als α -deprotoniertes Carbethoxymethylisocyanid beschreiben läßt, das über das Isocyanankohlenstoffatom und über das zur CN-Gruppe α -ständige anionische Kohlenstoffatom an zwei $PtCl(PPh_3)_2$ -Fragmente koordiniert ist (Gl. 30).



Im IR-Spektrum der Verbindung ist die erwartete langwellige Verschiebung der $\nu(COOEt)$ -Bande festzustellen (Tab. 25, S. 113). Gleichzeitig tritt auch eine merkliche Verschiebung der $\nu(CN)$ -Bande um 20 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen auf.

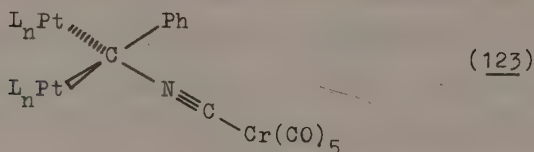
Die Löslichkeit der ionischen Verbindung (122) ist zu gering, um aussagekräftige ^{31}P -NMR-Spektren zu erhalten. Gleiches gilt für 1H -NMR-Messungen. Zwar wird eine zufriedenstellende Auflösung des Multiplettsignals der Phenylprotonen erreicht, eine Identifikation des α -C-Protons und der Protonen der Estergruppe ist jedoch nicht zweifelsfrei möglich. Für das Proton am α -C-Atom wäre angesichts der Kopplungsmöglichkeiten

zu zwei ^{195}Pt - und zu vier ^{31}P -Kernen mit einem äußerst komplexen Aufspaltungsmuster zu rechnen.

II.5. Pentacarbonyl{bis[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]-benzylisocyanid}chrom(0).

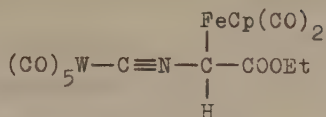
Benzylisocyanidkomplexe erwiesen sich gegenüber Cycloadditionen als unreaktiv (vgl. Abschn. I.6, S. 96). Es überraschte daher, daß bei der Umsetzung von (8) (S. 7) mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ in Gegenwart des Basengemisches n-Butyllithium/Natriumhydrid (1:1) pulverige Produkte erhalten wurden, deren IR-Spektren die typischen Banden eines $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ - und eines $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments enthalten und somit eine α -Platinierung analog den Reaktionen in Abschn. II.1 bis II.4 vermuten ließen (Tab. 25, S. 113).

Dennoch konnte vorerst kein analysenreines Produkt isoliert werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde eine farblose Kristallfraktion (Ausbeute 11%) erhalten, deren C,H,N-Elementaranalyse auf ein zweifach platinisiertes Produkt (123) schließen ließ.



Kürzlich konnte durch Umsetzung von deprotoniertem Pentacarbonyl(carbethoxyisocyanid)wolfram(0) [(6b)] mit Chloro(η -cyclopenten-

tadienyl)dicarbonyleisen(II)

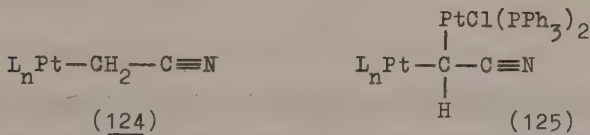


isoliert und sowohl durch IR- und ^1H -NMR-Daten, als auch analytisch (% C, H, N) identifiziert werden¹⁷¹⁾.

II.6. Versuche zur Metallierung C-gebundener Cyanomethyl- und Dicyanomethylkomplexe.

Die durch die vorangehenden Untersuchungen gewonnene experimentelle Erfahrung bewog uns, weitere Metallierungsversuche an geeigneten Systemen vorzunehmen.

Verbindung (124), die durch oxidative Addition von Chloracetonitril an Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0) zugänglich ist¹⁷²⁾, kann als komplexstabilisiertes Acetonitril-Anion aufgefaßt werden.

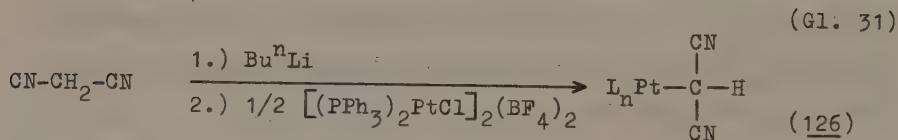


Wir wollten feststellen, ob durch Umsetzung von (124) mit dem Basengemisch n-Butyllithium/Natriumhydrid (1:1) und $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ auch eine zweifach platinierte Spezies (125) entsteht.

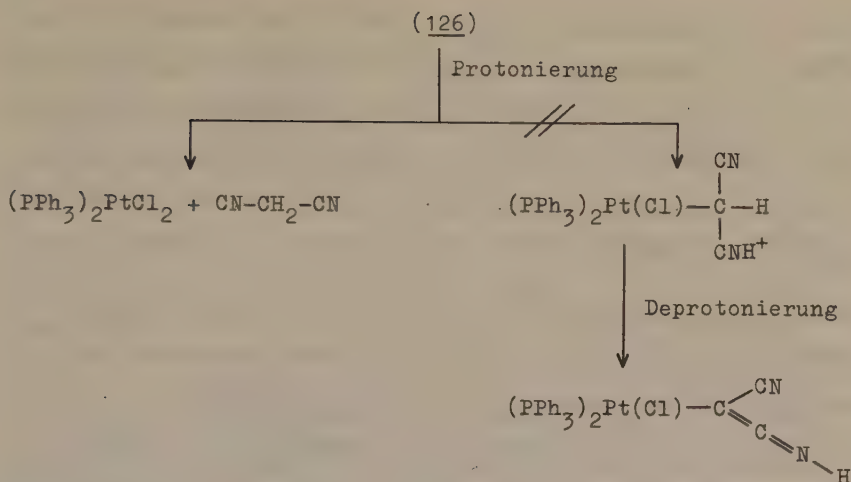
Hinweise auf eine derartige Reaktion liefert das IR-Spek-

trum des erhaltenen Produkts (Tab. 25, S. 113). Die $\nu(\text{CN})$ -Bande ist im Vergleich zum Ausgangskomplex (124) geringfügig kurzwellig verschoben. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält zwar gegenüber (124) zusätzliche Signale, jedoch ist die chemische Verschiebung des verbleibenden Protons am α -C-Atom praktisch dieselbe wie in (124). Allerdings sprechen die Integrationswerte der ^1H -NMR-Signale und die Analysendaten (% C, H, N) für Spezies (125).

Weiter wurde Malodinitril, das hinsichtlich der Aktivierung der Methylenprotonen dem Carbethoxymethylisocyanid vergleichbar ist, mit n-Butyllithium und $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ umgesetzt. IR- und Analysendaten des reinweißen, acetonunlöslichen Produkts sind mit Verbindung (126) vereinbar, die auch durch die Reaktion von Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) mit Dicyanomethylnatrium zugänglich ist¹⁷³⁾ (Gl. 31).



Die Versuche zur Abstraktion des Protons in (126) und Einführung eines zweiten $\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragments sind noch nicht abgeschlossen. Protonierung von (126) und anschließende Deprotonierung führen nicht zu einem C-koordinierten Ketenimin (vgl. Schema 6). Statt N-Protonierung tritt vielmehr eine Protonierung am zentralen C-Atom und Abspaltung des Liganden als Malodinitril ein.



Schema 6: Protonierung von (126).

III. Die Umsetzung von Pentacarbonyl(carbethoxymethylisocyanid)chrom(0) mit Kaliumhydroxid.

III.1. Kalium-isocyanacetato(pentacarbonyl)chromat(0).

Carbethoxymethylisocyanid läßt sich nach Schöllkopf²²⁾ mit Kaliumhydroxid bei 0°C zu Kalium-isocyanacetat verseifen, das in Form von perlmuttartig glänzenden Blättchen erhalten wird (Gl. 32).

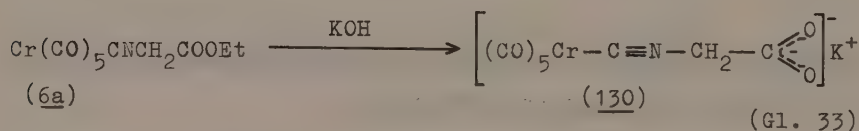
(Gl. 32)



(129)

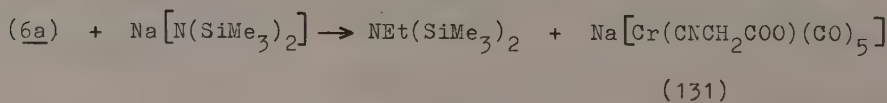
Auch bei der Einwirkung der harten Base Kaliumhydroxid auf kom- gebundenes Carbethoxymethylisocyanid wird man nach dem HSAB-Prin- zip¹⁷⁴⁾ einen Angriff an der gleichfalls harten Estergruppe er- warten. Trotzdem ist auch mit einem Angriff der Base am koordi- nierten Isocyanankohlenstoffatom unter Bildung von Carbamoylkom- plexen⁴⁴⁾ zu rechnen.

Um eine Konkurrenzreaktion zu unterdrücken, wählten wir Kom- plexverbindung (6a), in der die Isocyanangruppe nur wenig akti- viert ist. Die Umsetzung von (6a) mit Kaliumhydroxid in abso- lutem Ethanol (Gl. 33) lieferte auch tatsächlich in 64%iger Ausbeute ein farbloses, kristallines Produkt, das als das er- wartete Kalium-isocyanacetato(pentacarbonyl)chromat(0) identi- fiziert werden konnte. Der salzartige Charakter der Verbindung ist besonders an den Lösungseigenschaften (gut löslich in Was- ser, weniger löslich in Ethanol, unlöslich in Dichlormethan, Ether und weiteren weniger polaren Lösungsmitteln) ersichtlich.



Die zu (130) analoge Na-Verbindung (131) kann, wie bereits früher gezeigt⁴⁶⁾, durch Umsetzung von (6a) mit Natrium-bis- (trimethylsilyl)amid in Toluol bei -20°C dargestellt werden (Gl. 34).

(Gl. 34)



Versuche, (130) ausgehend von Kalium-isocyanacetat und $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ zu synthetisieren, führten dagegen zu nicht analysereinen Produkten. Da kein Lösungsmittel gefunden wurde, in dem sich beide Reaktanten lösten, mußte heterogen gearbeitet werden, was wesentlich längere Reaktionszeiten in Anspruch nimmt. Das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts enthielt zwar alle für (130) zu fordernden Banden, zusätzliche Absorptionen und die geringen Ausbeuten deuteten jedoch auf eine nicht eindeutig verlaufende Reaktion hin. Auch die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren ($[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ in THF/Wasser bzw. THF/Ethanol) erbrachte hier nicht den gewünschten Erfolg.

Im IR-Spektrum von (130) (Tab. 28, S. 133) tritt neben der praktisch unveränderten $\nu(\text{CN})$ -Bande die erwartungsgemäß gegenüber der Ausgangsverbindung (6a) nach tieferen Wellenzahlen verschobene $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Absorption auf. Eine weitere starke Bande bei 1375 cm^{-1} läßt sich einer $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ -Schwingung zuordnen.

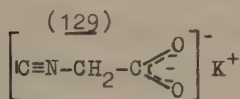
Das in d^6 -DMSO aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von (130) zeigt gegenüber der neutralen Ausgangsverbindung (6a) hochfeldverschobene Methylenprotonen (Tab. 29, S. 134). Eine analoge Verschiebung nach höherem Feld tritt auch beim Übergang vom freien Carbethoxymethylisocyanid zum salzartigen Kalium-isocyanacetat (129) auf. Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen in (129) und in (130) sind deutlich lösungsmittelabhängig (Tab. 29). Gegenüber d^6 -DMSO liegen in D_2O die ^1H -NMR-Signale um 0,7 ppm (im Fall

von (129)) und um 0,4 ppm (im Fall von (130)) bei tieferem Feld.

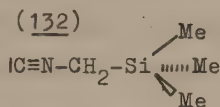
Ein interessanter ^1H -NMR-spektroskopischer Aspekt ist das Auftreten einer (^{14}N , ^1H)-Kopplung in (129), die das Signal der Methylenprotonen in ein "Triplet" mit drei annähernd gleichstarken, scharfen Linien aufspaltet. Das gleiche Aufspaltungsmuster konnte kürzlich im ^1H -NMR-Spektrum des (Trimethylsilyl)-methylnisocyanids gefunden werden¹⁷⁵⁾.

Kopplungen zwischen Protonen und ^{14}N -Kernen (Kernspin 1) treten vorwiegend in symmetrischen Verbindungen, wie etwa Ammoniumsalzen und Isocyaniden auf. Während in der Literatur meist (^{14}N , H)-Kopplungen, die sich, wie z.B. beim tert.-Butylnisocyanid (133) über drei Bindungen erstrecken, beschrieben sind¹⁷⁶⁾, ist über Kopplungen von ^{14}N -Kernen mit Protonen in α -Stellung wenig bekannt. Dies mag daran liegen, daß (^{14}N , H)-Kopplungen mit α -Protonen oft kleiner sind als Kopplungen mit β -Protonen und eine Signalaufspaltung somit schwerer zu erkennen ist¹⁷⁷⁾. Hinzu kommt, daß Wechselwirkungen zwischen dem Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns mit elektrischen Feldgradienten des betreffenden Moleküls (mit zunehmender Asymmetrie wächst der elektrische Feldgradient) einen wirksamen Relaxationsmechanismus darstellen können. D.h., die Verweildauer des ^{14}N -Kerns in einem angeregten Zustand wird so kurz, daß von einem Proton nur der zeitliche Mittelwert der drei möglichen Spineinstellungen ($m_I = 1, 0, -1$) "gesehen" wird und dadurch die Linienaufspaltung in ein 1:1:1-Triplett verschwindet. Um trotzdem (^{14}N , H)-Kopplungen zu messen, muß die Quadrupolrelaxation unterdrückt

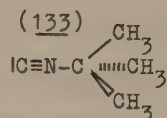
werden. Dies wird z.B. dann erreicht, wenn die elektronische Umgebung des ^{14}N -Kerns symmetrisch wird (daraus resultiert ein kleinerer elektrischer Feldgradient), oder wenn die Temperatur erhöht wird¹⁸¹⁾.



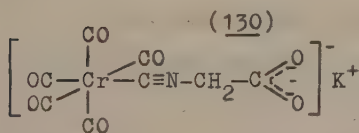
$$^2J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2 \text{ Hz}$$



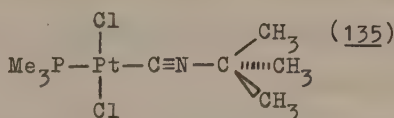
$$^2J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2,4 \text{ Hz}$$



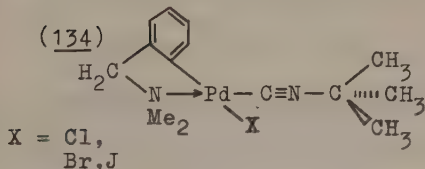
$$^3J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 3,5 \text{ Hz}$$



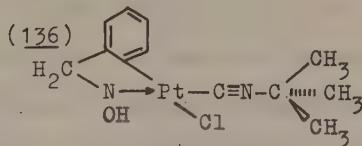
($^{14}\text{N}, \text{H}$)-Kopplung nicht
festgestellt



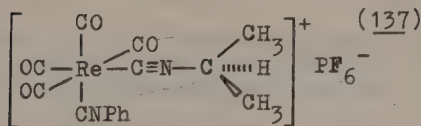
$$^3J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2,2 \text{ Hz}$$



$$^3J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2 \text{ Hz}$$



$$^3J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2 \text{ Hz}$$



$$^2J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2,5 \text{ Hz};$$

$$^3J(^{14}\text{N}, \text{H}) = 2,5 \text{ Hz}.$$

Trotz der symmetrischen Atomanordnung zeigt (130) weder bei 40°C, noch bei höheren Temperaturen (bis zu 80°C) eine Triplettaufspaltung des Signals der Methylenprotonen. Möglicherweise liegt die Übergangstemperatur vom Singulett zum Triplet

lett hier noch höher.

Eine Temperaturabhängigkeit der Signalform von Protonen in Nachbarschaft zu ^{14}N -Kernen wurde in den allerdings weniger symmetrischen Komplexverbindungen (134) gefunden¹⁷⁸⁾. Die Aufspaltung des ursprünglich breiten Singulett der tertiären Butylgruppe zum scharfen Triplett ($J = 2 \text{ Hz}$) vollzieht sich in Abhängigkeit von X in einem Temperaturbereich von 45°C ($X = \text{Cl}$) bis 20°C ($X = \text{J}$). In der ähnlich gebauten Platinverbindung (136) hingegen bleibt das scharfe Singulett der tertiären Butylgruppe auch bei Temperaturen bis 130°C unverändert.

Verbindung (135), in der sowohl der Isocyanidligand, als auch die restliche Ligandensphäre des Metallfragments symmetrisch um eine P-Pt-C Achse angeordnet sind, zeigt eine ($^{14}\text{N}, \text{H}$)-Kopplung bereits bei Temperaturen ab -60°C ¹⁷⁹⁾ *). Eine entsprechende Kopplung, deren Temperaturabhängigkeit allerdings nicht untersucht wurde, tritt ebenfalls in (137) bei Raumtemperatur auf¹⁸⁰⁾.

Untersuchungen von Yamamoto et al. weisen auch auf eine Abhängigkeit der ($^{14}\text{N}, \text{H}$)-Kopplung vom $\Delta\nu(\text{CN})$ -Wert ***) hin. Ist dieser groß und positiv, liegt die Übergangstemperatur Singulett $\rightarrow$ Triplett wesentlich niedriger als bei Systemen, in denen sich die $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen von koordinierter und unko-

*) In der cis-Verbindung allerdings unterbleibt eine entsprechende Kopplung;

**) siehe Fußnote S. 28.

ordinierter Spezies weniger stark unterscheiden. Im Fall von (130) beträgt der $\Delta\nu(\text{CN})$ -Wert lediglich 17 cm^{-1} (vgl. $\Delta\nu(\text{CN}) \approx 100\text{ cm}^{-1}$ in Platin(II)-koordinierten Carbalkoxymethylisocyaniden). Das Ausbleiben einer Tripletttaufspaltung des Signals der Methylenprotonen in (130) ist somit auch unter diesem Gesichtspunkt verständlich.

Tabelle 28: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (6a)^{*)}, (138), (130) und (129)^{182)*)} (KBr).

	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	Sonstige
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ (6a)	2180s	1752vs	1212m	2067s, 1995sh, 1935vs, b [$\nu(\text{CO})$]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOH}$ (138)	2180s	1723s	1245s	3000m, b [$\nu(\text{OH})$]; 2060s, 1985sh, 1935vs [$\nu(\text{CO})$].
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOK}$ (130)	2180s	1645sh, 1630s	1375s	2055s, 1995sh, 1935vs [$\nu(\text{CO})$]
CNCH_2COOK (129)	2155s	1612vs, 1580sh	1428m, 1402s, 1372m	

*) Die Verbindung wird zu Vergleichszwecken angegeben.

III.2. Stabilisierung der Isocyanessigsäure am Komplex.

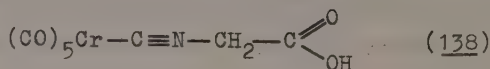
Durch Protonierung des Kaliumsalzes (130) mit Trifluoressigsäure läßt sich die frei nicht existenzfähige Isocyanessigsäure am Komplex erzeugen. Verbindung (138) läßt sich sublimativ aus dem Reaktionsgemisch als reinweißes, kristalli-

Tabelle 29: ^1H -NMR-Daten^a der Verbindungen (129)¹⁸²⁾ ^b, (130), (138), (6a)^b und von Carbethoxymethylisocyanid^b.

	Lösungs- mittel	$-\text{CNCH}_2-$	$-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
$\text{CNCH}_2\text{COOEt}$	CDCl_3	4,15(s) ^c	4,13(q) ^c , J7,0 Hz	1,21(t,3H)
CNCH_2COOK (<u>129</u>)	$\text{d}^6\text{-DMSO}$	3,71("t"), $^2J(^{14}\text{N},\text{H}) =$ 2 Hz		
CNCH_2COOK (<u>129</u>)	D_2O	4,43("t"), $^2J(^{14}\text{N},\text{H}) =$ 2 Hz		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ (<u>6a</u>)	CDCl_3	4,38(s) ^c	4,34(q) ^c , J7,5 Hz	1,33(t,3H)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOK}$ (<u>130</u>)	$\text{d}^6\text{-DMSO}$	4,11(s) ^d		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOK}$ (<u>130</u>)	D_2O	4,48(s) ^d		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOH}$ (<u>138</u>)	$\text{d}^6\text{-Ace-}$ ton	4,76(s,2H)	10,30(s,1H) [COOH]	

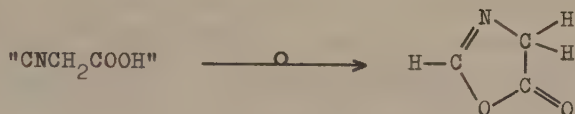
^a Chemische Verschiebung (δ) in ppm rel. TMS, Meßtemperatur 40°C, 60 MHz; ^b die Verbindung wird zu Vergleichszwecken aufgeführt; ^c Signale von $-\text{CNCH}_2-$ und von $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ teilweise überlagert, insgesamt 4H; ^d vgl. Text S. 131.

nes Pulver abtrennen.



(138) ist ein weiteres Beispiel für die Stabilisierung von frei nicht stabilen Verbindungen durch Koordination an Metalle. Freie Isocyanessigsäure unterliegt einem sofortigen intramolekularem Ringschluß (1,1-Addition) unter Bildung von Δ^2 -Oxazolin-5-on (Gl. 35)⁴⁾.

(Gl. 35)



In Tabelle 28 sind die IR-Spektren der Komplexe (6a), (130) und (138) einander gegenübergestellt. Während sich die $\nu(\text{CO}_2)$ -Absorptionen in der Reihenfolge Ester $\rightarrow$ Säure $\rightarrow$ Carboxylat erwartungsgemäß nach längeren Wellen verschieben, bleibt die jeweilige $\nu(\text{CN})$ -Bande unverändert.

III.3. Das Isocyanacetato(pentacarbonyl)chromat(O)-Anion als Ligand.

Acetate haben die bemerkenswerte Fähigkeit, geeignete Metallionen in eine so enge Nachbarschaft zu zwingen, daß starke gegenseitige Wechselwirkungen auftreten. Im Fall von Chrom(II) werden die vier d-Elektronen jedes Metallions völlig gepaart und die Substanz ist bei Raumtemperatur diamagnetisch. Wenn auch nicht alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen echten chemischen Bindungen entsprechen, so führen sie doch zu extrem kurzen Metall-Metall-Abständen ($d_{\text{Cr-Cr}}$ in Chrom(II)-acetat: 2,46 Å¹⁸³⁾, $d_{\text{Mo-Mo}}$ in Molybdän(II)-acetat: 2,13 Å

184). Besonders der Arbeitsgruppe um F.A. Cotton gelang es in letzter Zeit, durch Verwendung ortho-funktionalisierter Phenylat-Brückenliganden zahlreiche zweikernige Spezies mit Metall-Metall-drei- und -vierfachbindungen zu synthetisieren^{185, 186}). Ähnliche mehrkernige Strukturen, denen man teilweise auch eine gewisse Bedeutung als Katalysatoren bei der Olefinhydrierung beimißt, werden vor allem mit Kupfer(II)-¹⁸⁷), Rhodium(II)-^{187, 188}) und Ruthenium(II)-Ionen¹⁸⁹) erhalten.

Auch die Carboxylfunktion in (130) sollte zwei Metalle verbrücken können. Beim Zutropfen einer schwach sauren, himmelblauen Chrom(II)-Salzlösung zu einer Lösung von (130) in Wasser tritt eine starke Rotfärbung auf. Gleichzeitig scheidet sich ein rosarotes Pulver ab, das beim Umkristallisieren aus Aceton/Ether kurzzeitig tiefgrün wird. Die anfänglich guten Lösungseigenschaften der Substanz nehmen im Lauf der wiederholten Reinigungsversuche stark ab. Die bei 110°C im Hochvakuum getrocknete Substanz ist schließlich in den gängigen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Ein analysenreines Produkt konnte nicht erhalten werden.

Dennoch ist die Annahme einer vierfach verbrückten, gleichzeitig Chrom(0) und Chrom(II) enthaltenden Struktur (Abb. 13) für Produkt (139a) gerechtfertigt. Die Synthese erfolgt in enger Anlehnung an die Vorschrift für Chrom(II)-acetat. Das IR-Spektrum (Tab. 30, S. 143) enthält neben starken, breiten Banden im $\nu(\text{OH})$ -Bereich eine breite, gegenüber (130) um 35 cm^{-1} langwellig verschobene Bande bei 1595 cm^{-1} . Die unveränderten Bandenlagen des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Fragments zeigen, daß das Reaktions-

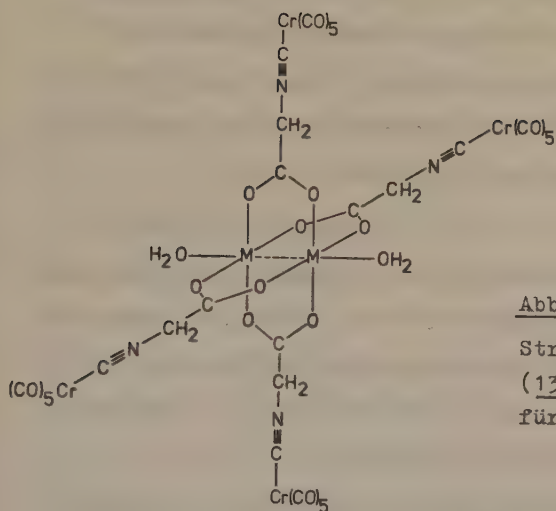


Abb. 13:

Strukturvorschlag für
(139a) ($M = Cr^{2+}$) und
für (139b) ($M = Cu^{2+}$).

geschehen auf die Carboxylgruppe beschränkt ist.

Weitgehend gleiche Eigenschaften weist ein Produkt auf, das bei der Reaktion von (130) mit Kupfer(II)-perchlorat in Wasser erhalten wird. Das nahezu identische Bandenmuster im IR-Spektrum von (139b) (Tab. 30, S. 143) deutet auf eine zu (139a) strukturanaloge Verbindung hin.

IV. Reaktionen mit Kalium-isocyanacetat.

IV.1. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Silbernitrat.

Das Isocyanacetat-Ion besitzt zwei Zentren, die sich zur Bindung an Metalle eignen. Eine Koordination der Isocyanfunktion sollte sich in einer Verschiebung der $\nu(CN)$ -Bande

bemerkbar machen, während bei Reaktionen an der Carboxylgruppe - außer als Brückenligand (vgl. Abschn. III.3 und IV.2) kann sie auch als ein- oder zweizähniger Ligand fungieren - mit veränderten Bandenlagen der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ -Streckschwingungen zu rechnen ist.

Bei der Reaktion von Silbernitrat mit Kalium-isocyanacetat in wäßrigem Medium tritt allerdings keine der beiden Reaktionsmöglichkeiten ein. Eine unvermittelt einsetzende grauschwarze Trübung der Reaktionslösung läßt vielmehr eine Reduktion der Ag^+ -Ionen zu metallischem Silber vermuten, wobei Kalium-isocyanacetat das Reduktionsmittel darstellt.

Reduzierende Eigenschaften wurden auch bei nichtfunktionellen Isocyaniden gefunden. So reagiert z.B. p-Tolylisocyanid mit Quecksilber(II)-chlorid in wäßrigem Medium und bei tiefen Temperaturen teilweise zum Quecksilber(II)-diisocyanidkomplex, bei Raumtemperatur jedoch vorwiegend zu Quecksilber(I)-chlorid. Mit Kupfer(II)-chlorid werden Kupfer(I)-isocyanidkomplexe erhalten. Das p-Tolylisocyanid selbst wird zu Kohlendioxid, Ditolylharnstoff und p-Toluidinhydrochlorid oxidiert¹⁹⁰⁾.

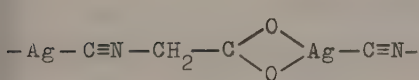
Wir konnten feststellen, daß die durch Kalium-isocyanacetat [(129)] verursachte Reduktion der Ag^+ -Ionen unterdrückt wird, wenn man auf Lösungsmittelgemische mit einem möglichst geringen Wassergehalt zurückgreift. Dann allerdings ist der Einsatz von Phasentransferkatalysatoren zur Homogenisierung des Reaktionsmediums notwendig.

Folgendes Verfahren hat sich bewährt: Zu einer Mischung aus Dichlormethan, Methanol, gelöstem Tetraphenylarsoniumchlorid-

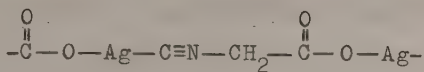
monohydrat und suspendierten Mengen an Silbernitrat und (129) (1:1) wird solange Wasser zugegeben, bis eine homogene Lösung vorliegt. Ist dies der Fall, kommt es innerhalb weniger Sekunden zur quantitativen Ausfällung eines kristallinen, lichtempfindlichen Produkts (140), ohne daß Silber mit abgeschieden wird.

Die Löslichkeit des Produkts in organischen Lösungsmitteln ist gering. Lediglich in heißem Wasser sind ausreichende Mengen löslich, um Kristallisationen zu ermöglichen. Die reinweiße Farbe der Verbindung weicht nach einigen Tagen, selbst bei -20°C , einem sich vertiefendem Grau. Vermutlich findet ein langsamer Redoxprozeß unter Silberabscheidung statt. Dieser wird offensichtlich durch Licht katalysiert, so daß eine Synthese der Verbindung unter Ausschluß von Tageslicht zu empfehlen ist.

Das relativ bandenarme IR-Spektrum von Verbindung (140) (Tab. 30, S. 143) spricht für eine gleichzeitige Komplexierung des Ag^+ -Ions durch die Isocyan- und die Carboxylfunktion. Gegenüber (129) ist die $\nu(\text{CN})$ -Bande um 60 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Die $\nu(\text{CO}_2)$ -Banden sind gegenüber der Ausgangsverbindung (129) deutlich abgesenkt. Weiterhin belegen die Werte der Elementaranalyse ($[\%]\text{C, H, N}$) eine 1:1-Stöchiometrie, so daß eine polymere Struktur - vielleicht (140a) oder (140b) - zu diskutieren ist.



(140a)



(140b)

Kriterien, die zur Unterscheidung der möglichen Koordinationsarten einer Carboxylgruppe (einzähnig, zweizähnig, verbrückend) herangezogen werden können, sind die Verschiebungsrichtungen der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ -IR-Absorptionen beim Übergang vom "freien", ionischen - zum koordinierten Carboxylat, sowie ihr Frequenzunterschied¹⁹¹⁻¹⁹³).

Ein Auseinanderdriften, d.h., eine im Vergleich zum nichtkoordinierten Acetat-Ion kurzwellige Verschiebung der $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ - bei gleichzeitiger langwelliger Verschiebung der $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ -Schwingung wird als Indiz für eine einzähnige Koordination betrachtet. Bewegen sich dagegen beide Schwingungen in die gleiche Richtung und ändert sich der Frequenzabstand zwischen ihnen dabei nicht merklich, so wird dies als Hinweis für eine zweizähnige oder verbrückende Koordination gewertet.

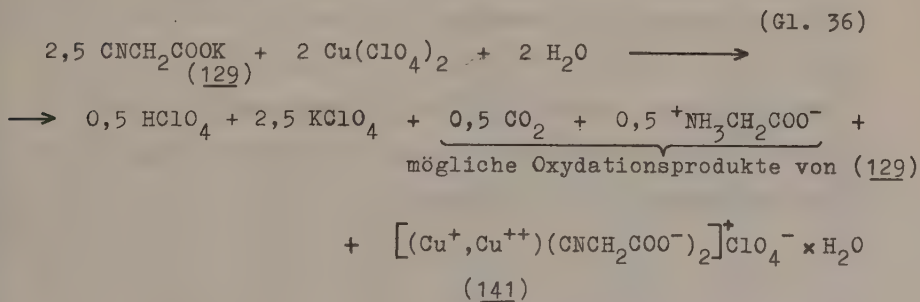
In unserem Fall stellen wir eine gegenüber (129) gleichsinnige Verschiebung der $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ - und der $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ -Bande nach längeren Wellenzahlen und zwar um 32 bzw. 37 cm^{-1} fest. Damit scheidet (140b) mit einzähnigem Carboxylat-Liganden aus; auch die verbrückte Form (vgl. Abb. 13) ist wenig wahrscheinlich, da ein derartiger Strukturtyp für Silber(I)-Verbindungen in der Literatur nicht beschrieben ist. Eine zweizähnige Koordinationsweise der Carboxylfunktion, entsprechend (140a), bedingt die Koordinationszahl drei für das Ag^+ -Ion. Dieser Fall ist nicht gerade häufig, jedoch im polymeren $\{\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]\}_x$ ¹⁹⁴⁾ und in einigen Silber(I)-Komplexen mit Schwefel-haltigen Liganden, wie etwa $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCS}_2\text{Ag}]_6$ ¹⁹⁵⁾, Ag_3AsS_3 ¹⁹⁶⁾ realisiert.

IV.2. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Kupfer(II)-perchlorat.

Beim Zutropfen einer wäßrigen Lösung von (129) zu einer möglichst konzentrierten Lösung von Kupfer(II)-perchlorat in Wasser kommt es schon nach wenigen Sekunden zur Ausfällung eines mikrokristallinen Pulvers, dessen anfangs intensiv blaue Farbe sich beim Trocknen am Hochvakuum in ein helles Grün umwandelt.

Nach dem IR-Spektrum (Tab. 30, S. 143) erfolgt Koordination über die Isocyanfunktion (die $\nu(\text{CN})$ -Bande ist gegenüber (129) um 55 cm^{-1} kurzweilig verschoben) und über die Carboxylgruppe. Die Lage der $\nu(\text{CN})$ -Absorption bei 2210 cm^{-1} entspricht dabei der in Kupfer(I)-isocyanidkomplexen (vgl. z.B. (10)).

Wir nehmen einen Reaktionsverlauf an (Gl. 36), bei dem 0,5 mol (129) 1 mol Kupfer(II) zu 1 mol Kupfer(I) reduzieren und 2 weitere mol (129) 1 mol Kupfer(I) über die Isocyanfunktion und 1 mol Kupfer(II) über die Carboxylgruppe komplexieren.



Die in Abb. 14 vorgeschlagene polymere Struktur genügt sowohl der für (141) geforderten und durch die Elementaranalyse

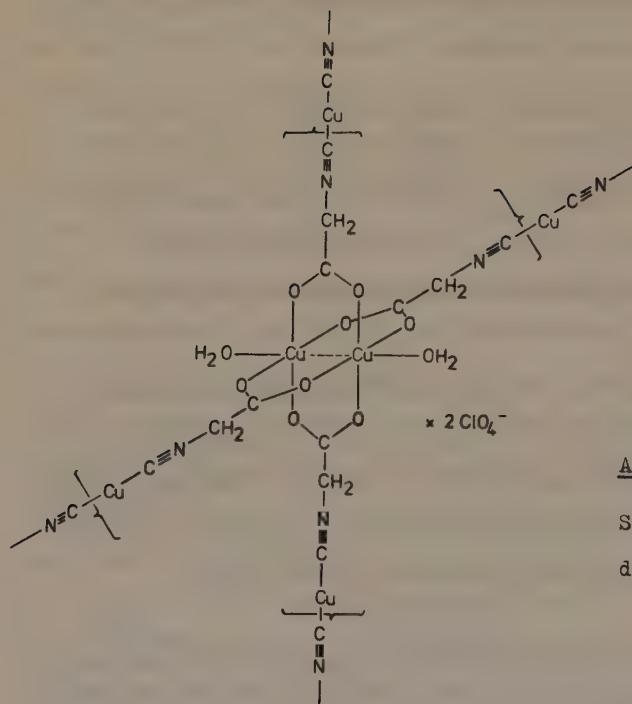


Abb. 14:

Strukturvorschlag für
die Verbindung (141).

lyse bestätigten Stöchiometrie, als auch dem üblichen Koordinationsverhalten von Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Ionen. Mit einer polymeren Struktur steht auch die weitgehende Unlöslichkeit des Produkts in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln in Einklang.

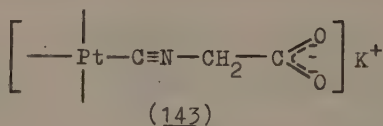
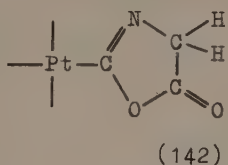
Tabelle 30: Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1} , KBr) der Verbindungen (139a), (139b), (140), (141) und von Chrom(II)-acetat-dihydrat¹⁹⁷, (129), (130)^{*}.

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
(<u>129</u>) CNCH_2COOK	2155s		1612vs, 1428m, 1402m, 1372m	
(<u>130</u>) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOK}$ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr} \times \text{H}_2\text{O}^{197}$	2180s	2055s, 1995sh, 1935vs	1645sh, 1630s 1375s	
(<u>139a</u>) $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_2\text{COO})_2]_{\text{Cr} \times \text{H}_2\text{O}}$	2180s	2065s, 1935vs	1585vs, b, 1450vs, 1418s	3495s, 3370s, 3270m
(<u>139b</u>) $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_2\text{COO})_2]_{\text{Cu} \times \text{H}_2\text{O}}$	2180s	2065s, 1935vs	1595s, b, 1445m, 1405s	3400m, b
(<u>140</u>) $(\text{CNCH}_2\text{COO})\text{Ag}$	2215s		1600s, b, 1438m, 1395s	3350m, b
(<u>141</u>) $[\text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{II}}(\text{CNCH}_2\text{COO})_2]_{\text{ClO}_4} \times \text{H}_2\text{O}$	2210vs		1625sh, 1580vs, b, 1422m, 1365s	3210s, b

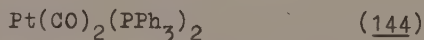
^{*}) Die drei letztgenannten Verbindungen werden zu Vergleichszwecken aufgeführt

IV.3. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Kalium-tetrachloroplatinat(II).

Kalium-tetrachloroplatinat(II) reagiert mit Kaliumhydroxid und Triphenylphosphan in ethanolischem Medium zu Tetrakis-(triphenylphosphan)platin(0) ¹⁹⁸⁾. Bei Ausführung dieser Reaktion in Gegenwart von (129) hielten wir die Bildung Platin(0)-koordinierter Oxazolone- [(142)] oder offenkettiger Isocyanid-Spezies [(143)] für möglich.



IR-Spektrum und Elementaranalyse (Stickstoffgehalt 0%) des erhaltenen Produkts weisen jedoch auf die Bildung von Dicarbo-nylbis(triphenylphosphan)platin(0) [(144)] hin.



(129) besitzt reduzierende Eigenschaften. Dies wird z.B. bei der Umsetzung mit Kupfer(II)-salzen (vgl. Abschn. IV.2), aber auch bei der Reaktion mit Kalium-tetrachloroplatinat(II) in wäßrigem Medium deutlich, wo fast unvermittelt eine Schwarzfärbung infolge Ausfällung von elementarem Platin auftritt.

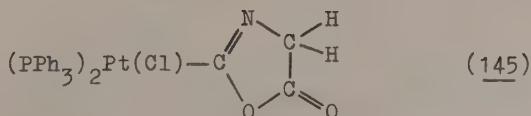
Die in Ethanol ausgeführte Umsetzung von Kalium-tetrachloroplatinat(II) mit (129) führt zu einer Vielzahl von teilweise

kristallinen Produkten. In den IR-Spektren finden sich die charakteristischen Banden des offenkettigen, an Platin(II) koordinierten Isocyanacetats ($\nu(\text{CN}): 2220 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{COO}): 1630 \text{ cm}^{-1}$; vgl. IR-Spektrum von (12), S. 10), gleichzeitig aber auch Hinweise auf einen erfolgten Ringschluß zum Oxazolone (IR-Banden oberhalb 1750 cm^{-1} ; vgl. (145)).

Ein eindeutiges Produkt wird dagegen erhalten, wenn man statt Kalium-tetrachloroplatinat(II) den neutralen Komplex Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) als Reaktionspartner einsetzt (vgl. Abschn. IV.4).

IV.4. Umsetzung von Kalium-isocyanacetat mit Dichlorobis-(triphenylphosphan)platin(II).

Aus einer anfänglichen Suspension von (129) in Dichlormethan, das eine äquimolare Menge $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ gelöst enthielt, konnten wir nach etwa zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur eine farblose, Dichlormethan-lösliche, mikrokristalline Verbindung (145) isolieren, deren Konstitution aus dem IR-Spektrum, das eine für cyclische Ester typische Bande bei 1790 cm^{-1} enthält, und aus dem ^1H -NMR-Spektrum, das zwei äquivalente, mit Phosphor und ^{195}Pt gekoppelte Methylenprotonen anzeigt, hervorgeht.



Vermutlich kommt es in erster Stufe zur Addition des Isocyanacetats an das Platin(II)-Fragment, der dann eine 1,5-Cycloaddition der Carboxylfunktion an das durch Platin(II) stark aktivierte Isocyankohlenstoffatom (vgl. Abschn. I.3, S. 28) folgt. Eine offenkettige Spezies konnte nicht nachgewiesen werden, ist aber dennoch wahrscheinlich, da z.B. auch 1,3-dipolare Cycloadditionen an "Platin-Nitrilylide" über eine derartige Zwischenstufe verlaufen (vgl. Abschn. I.4.1, S. 62).

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1} , KBr) der Verbindung (145):

1796vs, 1590s, 1585s, 1178w, 1160m (Schwingungen des heterocyclischen Liganden).

$^1\text{H-NMR-Daten}^a$ der Verbindung (145) c .

8,0-6,9(m, 30H) (C_6H_5^-).

2,83(tt b , 2H); $^5\text{J}(\text{P}, \text{H})$: 2 Hz; $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}, \text{H})$: 20 Hz; ($-\text{CH}_2^-$).

a vgl. Fußnote a), S.134; b Triplet aus Triplets (vgl. Tab.2, S. 11); c Lösungsmittel: CD_2Cl_2 .

C. Experimenteller Teil.

I. Allgemeine Vorbemerkungen.

I.1. Arbeitsmethodik.

Alle Reaktionen wurden routinemäßig unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und je nach Art des Lösungsmittels über Natrium oder Molekularsieb (3 bzw. 4 Å, Fa. Merck) getrocknet. Für chromatographische Trennungen fand Florisil (Fa. Merck 100 - 160 mesh) Verwendung. Photochemische Reaktionen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Typ TQ 150 (Fa. Original Hanau) durchgeführt.

I.2. Physikalische Messungen und Analysen.

Die Spektren und sonstigen physikalischen Daten der beschriebenen Verbindungen wurden auf folgenden Geräten erhalten:

IR-Spektren	Zeiss IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer Beckmann IR 12 Doppelstrahl-Infrarotspektrometer
Raman-Spektren	Varian Cary 82
NMR-Spektren	JEOL JNM-C-60HL JEOL JNM-PMX-60 JEOL JNM-PS-100 mit 12 K-Nicolet-Rechner Typ 1080
Massenspektren	Varian CH-5 (Elektronenenergie 70 eV)

Molmasse Dampfdruck-Osmometer der Fa. Knauer (Berlin),
 Lösungsmittel Dichlormethan p.a.

Leitfähigkeit WTW R 11 mit Normmeßzelle ($1\Omega^{-1}$)

Schmelzpunkt Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur.
 Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Bei den ^1H -NMR-Spektren benutzt man die Signale der jeweiligen, nahezu vollständig deuterierten Lösungsmittel als Standard und bezieht die Resonanzsignale der untersuchten Verbindungen nach der Beziehung $\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{Solvens}} - X_{\text{Solvens}}$ (X = chemische Verschiebung des jeweiligen Solvens) auf TMS als Standard^{181,199}. Bei den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurde 85%ige Phosphorsäure als externer Standard verwendet. Die Durchführung der C,H,N-Analysen erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen. Schwefel-, Chlor-, Kupfer-, Eisen- und Nickelanalysen wurden im Laboratorium für Mikroanalytik der Fa. Dr. Pascher, Bonn, durchgeführt.

I.3. Ausgangsverbindungen.

Die verwendeten Ausgangssubstanzen wurden, sofern nicht im Handel erhältlich, nach Literaturvorschriften dargestellt und nach geeigneten Methoden gereinigt.

CNCH_2COOR ($R = \text{Et}, \text{Me}$)²⁰⁰⁻²⁰², CNCH_2Ph ²⁰⁰, $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ²⁰³, $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ²⁰⁴, $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ ^{205,206}, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ¹⁹⁸, $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ ²⁰⁷.

II. Darstellung der Verbindungen.

II.1. Tetra(carbethoxymethylisocyanid)kupfer(I)-chlorid (10).

Einer Lösung von 200 mg (1,76 mmol) $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ in 10 ml CH_2Cl_2 wird solange festes CuCl zugegeben, bis sich nichts mehr weglöst. Man frittet die leicht trübe Lösung über Filtercellulose ab, engt bei Raumtemperatur zur Trockne ein und wäscht das verbliebene farblose, kristalline Produkt mit kleinen Portionen THF von anhaftenden $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ -Resten frei. Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 und Aceton gut, in THF wenig, in Ether und Petrolether nicht löslich.

Ausbeute: 0,23 g (0,41 mmol, 94%)

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{ClCu}$ (551,46)	Ber.	C 43,56	H 5,12	N 10,16
	Gef.	C 43,52	H 5,20	N 10,10

II.2. Umsetzungen von Chloro(tosylmethylisocyanid)bis(tri-phenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Aldehyden und Isocyanaten.

II.2.1. Chloro(4-tosyl-5-phenyloxazolin-2-ato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (14a).

Aus 770 mg (0,74 mmol) (11) in 20 ml CH_2Cl_2 und 75 mg (0,74 mmol) Triethylamin entsteht eine tiefgelbe Lösung, die sich bei Zugabe von 80 mg (0,74 mmol) frischdestilliertem Benzaldehyd zusehends aufhellt. Nach 2 h Rühren zieht man das Lösungsmittel ab und digeriert den gelben, pulvrigen Rückstand

zunächst mit 50 ml Ether und dann mit einem Aceton/Ether-Gemisch (2:1), um das bei der Reaktion gebildete $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ herauszulösen. Das schließlich reinweiße Produkt wird aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Schmp.: 167°C

Ausbeute: 0,55 g (0,53 mmol, 71%)

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{ClP}_2\text{PtS}$ (1055,49)	Ber.	C 59,17	H 4,20	N 1,33
	Gef.	C 58,65	H 4,32	N 1,08

II.2.2. Chloro(4-tosyl-5-{2-hydroxyphenyl}oxazolin-2-ato)-bis(triphenylphosphan)platin(II) (14b).

Aus 1,05 g (1,0 mmol) (11), 0,11g (1,1 mmol) Triethylamin und 0,14 g (1,1 mmol) Salicylaldehyd wie (14a).

Schmp.: 156°C

Ausbeute: 0,84 g (0,78 mmol, 78%)

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{NO}_4\text{ClP}_2\text{PtS}$ (1071,49)	Ber.	C 58,29	H 4,14	N 1,31
	Gef.	C 58,22	H 4,20	N 1,29

II.2.3. Chloro(4-tosyl-5-phenyloxazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (15a).

Zu einer Lösung von 480 mg (0,455 mmol) (14a) in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man tropfenweise einen etwa 10%igen Überschuß an HBF_4 (0,05 g, 0,51 mmol) in Form einer 54%igen etherischen Lösung. Man läßt 1 h bei Raumtemperatur rühren und entfernt danach das Solvens im Vakuum. Der weißgraue Rückstand wird aus Aceton/Ether umkristallisiert. Die erhaltenen seidig glänzenden, sternförmig zusammengewachsenen, farblosen Kristalle sind in CH_2Cl_2 wenig, in Aceton dagegen gut löslich.

Schmp.: 188°C

Ausbeute: praktisch quantitativ

$C_{52}H_{45}NO_3BClF_4P_2PtS$ (1143,30) Ber. C 54,62 H 3,97 N 1,23
Gef. C 54,06 H 4,26 N 1,36

Leitfähigkeit in Aceton (22°C): $131 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$;

$\nu = 1042 l/mol.$

II.2.4. Chloro(4-tosyl-5-[2-hydroxyphenyl]oxazolin-2-yliden)-
bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (15b).

Aus 400 mg (0,373 mmol) (14b) und 0,09 g (0,41 mmol) $HB F_4$
wie (15a).

Schmp.: 174°C

Ausbeute: praktisch quantitativ

$C_{52}H_{45}NO_4BClF_4P_2PtS$ (1159,30) Ber. C 53,87 H 3,91 N 1,21
Gef. C 53,26 H 4,08 N 0,89

Leitfähigkeit in Aceton (22°C): $139 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$;

$\nu = 1162 l/mol.$

II.2.5. Chloro(1-phenyl-4-tosyl-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis-
(triphenylphosphan)platin(II) · $[NEt_3H][BF_4]$ (20).

1,037 g (1,00 mmol) (11) werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit
1,113 g (1,10 mmol) Triethylamin versetzt. Nach fünfminütigem
Rühren tropft man eine Lösung von 0,119 g (1,00 mmol) Phenyl-
isocyanat in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Man rührt bei Raumtemperatur 4
bis 5 Stunden und engt danach zur Hälfte ein. Nach Zugabe von
10 ml Ether kristallisiert (20) als schwach gelbes Pulver, wel-
ches abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wird. Durch mehr-

maliges Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ erhält man farblose, prismenförmige Kristalle.

Schmp.: 203°C (Zers.)

Ausbeute: 1,10 g (0,87 mmol, 90%)

$\text{C}_{58}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_3\text{BClF}_4\text{P}_2\text{PtS}$ (1257,49)	Ber.	C 55,40	H 4,73	N 3,34
	Gef.	C 55,35	H 4,63	N 3,38

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): $127\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$; $\nu = 775\ \text{l/mol}$.

II.2.6. Chloro(1-phenyl-4-tosyl-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis-(triphenylphosphan)platin(II) (21).

1,0 g (0,8 mmol) der $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -haltigen Verbindung (20) werden in möglichst wenig (2 bis 3 ml) Dichlormethan gelöst, mit etwa 50 ml Wasser überschichtet und über Nacht kräftig gerührt. Nach beendigtem Rühren wartet man die Trennung der beiden Phasen ab. Die wäßrige Phase, die $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ gelöst enthält, wird abgehebert. Zur Dichlormethanphase, in der (21) gelöst ist, werden weitere 20 ml Dichlormethan gegeben. Zur Trocknung läßt man die Dichlormethanlösung 10 Stunden über wasserfreiem Natriumsulfat stehen. Nach Abfritten des Trockenmittels wird die gelbliche Lösung auf $1/4$ des ursprünglichen Volumens eingeengt, vorsichtig bis zur leichten Trübung mit Ether versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die gebildeten farblosen Kristalle werden abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Schmp.: 223°C (Zers.)

Ausbeute: 0,83 g (0,78 mmol, 98%)

$\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClP}_2\text{PtS}$ (1068,49)	Ber.	C 58,45	H 4,06	N 2,62
	Gef.	C 58,56	H 4,28	N 2,53

II.2.7. Chloro(1-phenyl-4-tosyl-5-benzoyloxy-2-ato)bis(tri-phenylphosphan)platin(II) (31).

400 mg (0,37 mmol) (21) in 20 ml CH_2Cl_2 läßt man bei Raumtemperatur mit 58 mg (0,41 mmol) Benzoylchlorid (10% Überschuß) reagieren, entfernt dann das Solvens, digeriert den öligen Rückstand mehrmals mit Ether und kristallisiert das erhaltene weiße Pulver aus CH_2Cl_2 /Hexan um.

Schmp.: 176°C (Zers.)

Ausbeute: 0,28 g (0,21 mmol, 58%)

(31) + 1,5 CH_2Cl_2 : $\text{C}_{60,5}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_4\text{P}_2\text{PtS}$ (1300,00)

Ber. C 55,90 H 3,88 N 2,15

Gef. C 55,12 H 4,23 N 2,14

II.2.8. Chloro(1-phenyl-4-tosyl-5-ethoxyimidazolin-2-yliden)-bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (32).

Zu einer Lösung von 200 mg (0,19 mmol) (21) in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man unter Luftausschluß 35 mg (0,19 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$.

Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, engt danach zur Trockne ein und digeriert den Rückstand 1 Stunde lang in 30 ml Ether.

Das nun farblose Pulver wird aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert und man erhält sehr schön quaderförmig ausgeprägte, farblose Kristalle. Die eingeschlossenen Etherreste werden bei 60 bis 70°C am Hochvakuum entfernt.

Schmp.: 237°C (Zers.)

Ausbeute: 0,21 g (0,17 mmol, 93%)

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3\text{BClF}_4\text{P}_2\text{PtS}$ (1184,35) Ber. C 54,76 H 4,08 N 2,37

Gef. C 54,38 H 4,52 N 2,30

Leitfähigkeit in Aceton (22°C): $119 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $v = 1258 \text{ l/mol}$.

II.2.9. Chloro(4-tosyl-5-methylamino-oxazol-2-ato)bis(tri-phenylphosphan)platin(II) (33).

3,10 g (3,0 mmol) (11) in 50 ml CH_2Cl_2 , 0,33 g (3,3 mmol) Triethylamin und 0,17 g (3,0 mmol) Methylisocyanat werden vermischt und 5 bis 6 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Dann engt man zur Trockne ein und nimmt in Aceton auf, aus dem das Produkt nach einigen Minuten auskristallisiert. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt farblose, gut ausgebildete Kristalle.

Schmp.: 244°C (Zers.)

Ausbeute: 0,52 g (0,51 mmol, 17%)

$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClP}_2\text{PtS}$ (1006,42)	Ber.	C 56,09	H 4,11	N 2,78
	Gef.	C 55,96	H 4,11	N 2,49

II.2.10. Chloro(3-ethyl-4-tosyl-5-methylamino-oxazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (34).

1,01 g (1,0 mmol) (33) in 20 ml CH_2Cl_2 läßt man bei Raumtemperatur mit 0,21 g (1,1 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ 2 Stunden reagieren, entfernt dann das Solvens, digeriert den Rückstand mit 30 ml Methanol und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Petrolether um. Man erhält farblose Kristalle.

Schmp.: 229°C

Ausbeute: 1,07 g (0,95 mmol, 95%)

$\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3\text{BClF}_4\text{P}_2\text{PtS}$ (1122,28)	Ber.	C 52,44	H 4,13	N 2,50
	Gef.	C 52,08	H 4,23	N 2,53

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): $113 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $v = 1544 \text{ l/mol}$.

II.3. Umsetzungen von $M(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOR}$ ($M = \text{Cr, W}$; $R = \text{Et, Me}$)
mit Phenyl- und Methylisocyanat.

II.3.1. Triethylammonium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-
5-olat-imidazolin-2-yliden)chromat(0) (37a).

Zu einer hellgelben Lösung von 2,5 g (8,2 mmol) (6a) in 80 ml CH_2Cl_2 gibt man 0,8 g (8,2 mmol) Triethylamin. Man rührt so lange, bis eine merkliche Farbvertiefung der Lösung eintritt (5 bis 10 Minuten). Nun gibt man 1,0 g (8,2 mmol) Phenylisocyanat, aufgeteilt in drei Portionen, hinzu und rückfließt etwa 12 Stunden. Die jetzt tiefgelbe Lösung wird über Filtercelulose abgefrittet und zur Hälfte eingeeengt. Durch Zugabe von Ether bis zur beginnenden Trübung kristallisiert (37a) aus. Die farblos bis leicht gelb gefärbten, ausgeprägten Kristalle werden abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Schmp.: 174°C

Ausbeute: 2,9 g (5,5 mmol; 67%)

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_8\text{Cr}$ (525,48)	Ber. C 52,57	H 5,18	N 8,00
	Gef. C 52,34	H 5,26	N 8,04

Leitfähigkeit in Aceton (22°C): $16 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $v = 532 \text{ l/mol}$.

II.3.2. Triethylammonium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-
5-olat-imidazolin-2-yliden)wolframat(0) (37b).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt analog dem für (37a) angegebenen Verfahren.

Folgende Stoffmengen wurden umgesetzt:

3,1 g (7,1 mmol) (6b)

0,7 g (7,1 mmol) Triethylamin

0,9 g (7,1 mmol) Phenylisocyanat.

(37b) wird in Form eines leicht hellbraun gefärbten Pulvers erhalten.

Schmp.: 132°C

Ausbeute: 3,4 g (5,4 mmol; 77%)

$C_{23}H_{27}N_3O_8$ (657,33)	Ber. C 42,03	H 4,14	N 6,39
	Gef. C 42,10	H 4,47	N 6,36

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $20 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 739 \text{ l/mol}$.

II.3.3. Lithium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)chromat(0) [(39)] durch Umsetzung von (37a) mit Lithiumhydroxid (vgl. (42a), II.3.7, S. 157).

Zu einer Lösung von 1,0 g (1,9 mmol) (37a) in 70 ml CH_2Cl_2 gibt man Lithiumhydroxid im Überschuß, rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur und frittet das nicht umgesetzte Lithiumhydroxid ab.

Durch Einengen der Dichlormethanolösung fällt ein weißes Pulver aus, das abgefrittet und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0,7 g (1,5 mmol; 83%)

$C_{17}H_{11}N_2O_8\text{CrLi}$ (430,22)	Ber. C 47,46	H 2,58	N 6,51
	Gef. C 46,08	H 3,89	N 6,69

II.3.4. Pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-ethoxyimidazolin-2-yliden)chrom(0) (40a).

220 mg (0,42 mmol) (37a) und 285 mg ($3 \times 0,42 \text{ mmol}$) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Wasserstrahlpumpen-Vakuum abgezogen und der Rückstand zur Abtrennung von $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ mit 50 ml Ether digeriert. Man frittet ab, engt die klare Ether-

Lösung auf etwa das halbe Volumen ein und versetzt zur Kristallisation mit Petrolether. Nach dreitägigem Stehen bei -20°C werden weißgelbe Kristalle erhalten.

Schmp.: $135 - 137^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Ausbeute: 0,17 g (0,38 mmol; 91%)

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cr}$ (452,34)	Ber.	C 50,45	H 3,57	N 6,19
	Gef.	C 50,98	H 3,82	N 6,07

II.3.5. Pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-ethoxyimidazolin-2-yliden)wolfram(O) (40b).

Aus 400 mg (0,69 mmol) (37b), 393 mg ($3 \times 0,69$ mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ wie (40a).

Schmp.: $149 - 151^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Ausbeute: 0,37 g (0,64 mmol; 93%)

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cr}$ (584,19)	Ber.	C 39,06	H 2,76	N 4,80
	Gef.	C 39,41	H 2,75	N 4,71

II.3.6. Pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-benzoyloxyimidazolin-2-yliden)chrom(O) (41).

Zu 1,051 g (2,00 mmol) (37a) in 20 ml CHCl_3 tropft man eine Lösung von 0,422 g (3,00 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml CHCl_3 . Während eintägigem Rückfließen färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach Einengen zur Trockne digeriert man mit 60 ml Ether, wobei das während der Reaktion gebildete $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ ungelöst zurückbleibt und abgefrittet werden kann. Das klare Etherflitrat wird zur Kristallisation von (41) zu etwa $1/5$ des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit wenig Petrolether versetzt. Nach achttündigem Stehen bei 3°C erhält

man gelbe Kristallnadeln.

Schmp.: 142°C

Ausbeute: 0,59 g (1,12 mmol; 56%)

(41) + 0,5 CH₂Cl₂: C_{24,5}H₁₇N₂O₉ClCr (570,87)

Ber. C 51,55 H 3,00 N 4,91

Gef. C 51,55 H 2,86 N 4,78

II.3.7. Lithium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)chromat(0) [(42a)] durch Umsetzung von (6a) mit n-Butyllithium und Phenylisocyanat (vgl. (39), II.3.3 S. 156).

Einer auf etwa -65°C gekühlten Lösung von 545 mg (1,79 mmol) (6a) in 20 ml THF werden innerhalb von 5 Minuten 126 mg (1,97 mmol) n-Butyllithium in Form einer 15%igen Hexanlösung zugegeben. Man läßt 5 Minuten rühren und gibt danach 213 mg (1,79 mmol) Phenylisocyanat, gelöst in 5 ml THF, dazu. Während vierstündigem Auftauen auf Raumtemperatur verfärbt sich die Reaktionslösung von anfangs hellgelb über tieforange nach dunkelbraun. Nun engt man zur Trockne ein, nimmt den braunen Schaum in etwa 40 ml Ether auf und filtriert die trübe Lösung schnell über eine Filtercellulose gefüllte Säule (Durchmesser 0,5 cm, Höhe 4 cm). Aus dem nunmehr schwarzgrünen, klaren Filtrat fallen schon nach wenigen Minuten farblose Kristalle aus, die aus THF/Ether umkristallisiert werden. Das Produkt schließt dabei THF ein, das jedoch durch Trocknen am Hochvakuum (10⁻³ Torr, 60°C) entfernt werden kann.

Schmp.: Zersetzung ohne feststellbaren Zersetzungspunkt.

Ausbeute: 0,48 g (1,11 mmol; 62%)

$C_{17}H_{11}N_2O_8CrLi$ (430,22) Ber. C 47,46 H 2,58 N 6,51
 Gef. C 47,68 H 2,81 N 6,51

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $7\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 925 \text{ l/mol}$.

II.3.8. Kalium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)chromat(0) (42b).

Man löst 610 mg (2,00 mmol) (6a) in 25 ml THF, versetzt bei Raumtemperatur mit 224 mg (2,00 mmol) Kalium-tert.-Butanolat und 238 mg (2,00 mmol) Phenylisocyanat und rührt 4 Stunden unter Rückfluß. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe des anfangs heterogenen Reaktionssystems von gelb nach tief orange. Die leicht trübe Lösung wird nun über Filtercellulose abgefrittet und das klare, orange gefärbte Filtrat ohne einzuengen mit Petrolether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man läßt 2 Tage bei 3°C stehen und erhält deutlich ausgeprägte, farblose Kristalle.

Die Verbindung schließt bei der Kristallisation THF ein, das durch Trocknen (10^{-3} Torr, 60°C, 1 Tag) nicht entfernt werden kann.

Schmp.: Zersetzung ohne feststellbaren Zersetzungspunkt.

Ausbeute: 0,63 g (1,36 mmol; 68%).

(42b) + 0,5 THF: $C_{19}H_{15}N_2O_{8,5}CrK$ (498,44)

 Ber. C 45,79 H 3,03 N 5,62
 Gef. C 44,59 H 3,04 N 5,62

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $11\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 1084 \text{ l/mol}$.

II.3.9. Triethylammonium-(1,3-dimethyl-5-isocyanbarbiturato)-
pentacarbonylchromat(0) (43a);
Triethylammonium-(4-carbethoxy-5-methylamino-oxazolin-
2-ato)pentacarbonylchromat(0) (44)^{*)}

(43a): Man löst 2,165 g (7,44 mmol) (7a) in 30 ml CH_2Cl_2 , gibt
nacheinander 753 mg (7,44 mmol) Triethylamin und 2,122 g
(37,20 mmol) Methylisocyanat zu und rührt über Nacht bei Raum-
temperatur. Durch Einengen der gelben Reaktionslösung zur Trock-
ne erhält man ein rotbraunes Öl, das durch Verreiben mit Ether
in ein weißgraues, aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisierbares Pro-
dukt überführbar ist. Durch Stehenlassen des Etherfiltrats fal-
len in Form von gelblichen Kristallbüscheln weitere Substanz-
mengen an. Nach 5 bis 6 Tagen ist die Kristallabscheidung be-
endet.

Nun ist die Isolierung des zweiten Reaktionsprodukts (44) mög-
lich. Man engt die über Filtercellulose filtrierte klare Ether-
lösung zur Trockne ein und wäscht mehrmals mit Hexan, wobei
das Produkt teilweise pulverförmig wird. Ein analysenreines Pro-
dukt (44) konnte jedoch nicht erhalten werden, auch nicht durch
Anwendung chromatographischer Methoden.

(43a): Schmp.: 170°C (Zers.)

Ausbeute: 1,18 g (2,38 mmol; 32%)

(43a) + 0,25 CH_2Cl_2 : $\text{C}_{18,25}\text{H}_{22,5}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cr}$ (495,62)

Ber. C 44,23 H 4,58 N 11,30

Gef. C 44,91 H 4,35 N 11,24

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $127 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 2183$
l/mol.

*) vgl. Fußnote S. 48.

II.3.10. Triethylammonium-(1,3-dimethyl-5-isocyanbarbituratopentacarbonylwolframato) (43b).

Die Synthese von (43b) erfolgt analog der für (43a) angegebenen Vorschrift.

Eingesetzte Mengen:

676 mg (1,55 mmol) (6b)

156 mg (1,55 mmol) Triethylamin

441 mg (7,73 mmol) Methylisocyanat

Schmp.: 162°C (Zers.)

Ausbeute: 0,37 g (0,60 mmol; 39%)

$C_{18}H_{22}N_4O_8W$ (606,24) Ber. C 35,66 H 3,66 N 9,24

Gef. C 35,64 H 3,77 N 9,14

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): 132 $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 1739 \text{ l/mol}$.

II.3.11. Triethylammonium-{4,5,6,7-tetrahydro-4,6-dioxo-5,7-dimethyl-oxazolo[4,5-d]pyrimidin-2-ato}pentacarbonylchromato (45).

600 mg (2,06 mmol) (7a) werden in 30 ml Methylisocyanat gelöst. Durch Zugabe von 209 mg (2,06 mmol) Triethylamin entsteht eine tiefrote Färbung. Man rührt 6 Stunden bei Raumtemperatur und entfernt danach die flüchtigen Anteile im Hochvakuum. Das erhaltene rote Öl wird in 50 ml Ether aufgenommen, die leicht trübe Lösung über Filtercellulose abgefrittet und am Vakuum zur Trockne eingedampft. Die nun pulverförmige Substanz wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Innerhalb weniger Stunden entstehen braungelbe Kristalle.

Schmp.: 134°C (Zers.)

Ausbeute: 0,46 g (0,97 mmol; 47%)

$C_{18}H_{22}N_4O_8Cr$ (474,39)

Ber. C 45,47 H 4,68 N 11,81

Gef. C 45,52 H 4,67 N 11,74

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $85 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 2737 \text{ l/mol}$.

II.4. Umsetzungen von $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit Phenylisothiocyanat.

II.4.1. Lithium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-thiolatimidazolin-2-yliden)chromat(0) (56a).

Zu einer bei -75°C vorgelegten Lösung von 1,000 g (3,28 mmol) (6a) in 40 ml THF gibt innerhalb 5 Minuten 209 mg (3,28 mmol) n-Butyllithium. Man rührt 15 Minuten und gibt schließlich 443 mg (3,28 mmol) Phenylisothiocyanat, gelöst in 10 ml THF, zu. Während 5 Stunden läßt man auf Raumtemperatur auftauen. Die nunmehr braunrote Lösung wird am Hochvakuum zur Trockne eingeeengt, der ölige Rückstand in 40 ml Ether aufgenommen und möglichst schnell über Filtercellulose (Säulendurchmesser: 0,5 cm; Füllhöhe: 4 cm) abfiltriert. Aus der nur kurzzeitig klaren Lösung fällt schon bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit die Substanz in Form von langen, gelben Kristallnadeln aus. Schmp.: Zersetzung ohne feststellbaren Zersetzungspunkt.

Ausbeute: 1,50 g (2,52 mmol; 77%)

(56a) + 2 THF: $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_9\text{CrLiS}$ (590,51)

Ber. C 50,85 H 4,61 N 4,74

Gef. C 49,85 H 4,70 N 4,78

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $18 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 2391 \text{ l/mol}$.

II.4.2. Lithium-pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-thio-
lat-imidazolin-2-yliden)wolfram(0) (56b).

Aus 800 mg (1,83 mmol) (6b), 117 mg (1,83 mmol) n-Butyllithium und 248 mg (1,83 mmol) Phenylisothiocyanat wie (56a).

Schmp.: Zersetzung ohne feststellbaren Zersetzungspunkt.

Ausbeute: 0,76 g (1,32 mmol; 72%)

$C_{17}H_{11}N_2O_7LiSW$ (578,14)	Ber.	C 35,32	H 1,92	N 4,85
	Gef. *)	C 36,62	H 3,25	N 4,35

II.4.3. Pentacarbonyl(1-phenyl-4-carbethoxy-5-methylthio-
imidazolin-2-yliden)chrom(0) (57).

200 mg (0,34 mmol) (56a)·2THF werden in 15 ml THF gelöst und bei -75°C innerhalb 5 Minuten mit 48 mg (0,34 mmol) Methyljodid versetzt. Während vierstündigem Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Das Solvens wird nun abgezogen, der Rückstand 2 Stunden im Hochvakuum getrocknet und anschließend zur Herauslösung des Produkts in 30 ml Ether suspendiert. Das nur wenig etherlösliche Lithiumjodid wird über Filtercellulose abgefrittet, das klare Filtrat zur Hälfte eingeeengt und mit wenig Petrolether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Durch ruhiges Stehen bei -20°C bilden sich im Lauf von mehreren Tagen leichtgelbe, klare Kristalle.

Schmp.: 131°C

Ausbeute: 0,13 g (0,29 mmol; 86%)

$C_{18}H_{14}N_2O_7CrS$ (454,38)	Ber.	C 47,58	H 3,11	N 6,17
	Gef.	C 47,48	H 3,11	N 5,96

*) (56b) wird zur Synthese von (59b) verwendet; vgl. dessen Analysenwerte.

II.4.4. μ -[Bis(1-phenyl-4-carbethoxyimidazolin-2-yliden-5-yl)-dischwefel]-bis[pentacarbonylchrom(0)] (58).

300 mg (0,51 mmol) (56a)·2THF werden in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 76 mg (0,30 mmol) J_2 in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die anfangs violette Färbung weicht unvermittelt einem schwachen Braun, gleichzeitig klärt sich die Suspension teilweise auf. Man rührt 1/2 Stunde, entfernt danach die Trübung durch Abfitten über Filtercellulose und engt das Filtrat zur Trockne ein. Der ockergelbe Rückstand wird in 30 ml Ether gelöst und über Florisil (Füllhöhe: 2 cm; Durchmesser: 0,5 cm) abgefrittet. Auf der Säule verbleiben dunkel gefärbte Reste. Das klare Ether-Filtrat wird zu etwa 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit Petrolether überschichtet. Durch ruhiges Stehen bei Raumtemperatur bilden sich stäbchenförmige, orangerote Kristalle.

Schmp.: ab 168°C Zers.

Ausbeute: 0,19 g (0,21 mmol; 84%)

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Cr}_2$	(878,69)	Ber.	C 46,48	H 2,52	N 6,38
		Gef.	C 46,97	H 2,81	N 6,18

Molekülmasse (osmometrisch, CH_2Cl_2): Gef. 984.

II.4.5. Chloro{[(1-phenyl-4-carbethoxy-5-thiolato-imidazolin-2-yliden)pentacarbonylchrom(0)]-S}bis(triphenylphosphan)platin(II) (59a).

106 mg (0,179 mmol) (56a)·2THF werden in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Bei Zugabe einer Lösung von 151 mg (0,09 mmol)

$[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 kommt es zu einer soforti-

gen starken Gelbfärbung. Die Lösung bleibt etwa 2 Minuten klar, dann tritt eine schwache Eintrübung auf, die durch Filtrieren über Filtercellulose entfernt wird. Das Filtrat wird zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand in 40 ml Ether aufgenommen. Aus der anfangs klaren Lösung bilden sich im Lauf von etwa 10 Stunden an der Glaswand große, glitzernde Kristalle, die bereits beim leichten Trocknen am Vakuum pulverisieren. Schmp.: 158°C (Zers.)

Ausbeute: 0,14 g (0,11 mmol; 59%)

(59a) + 2 Et₂O: C₆₁H₆₁N₂O₉ClCrP₂PtS (1342,72)

Ber. C 54,57 H 4,58 N 2,09

Gef. C 54,42 H 3,30 N 1,84

II.4.6. Chloro{[(1-phenyl-4-carbethoxy-5-thiolato-imidazolin-2-yliden)pentacarbonylwolfram(0)]-S}bis(triphenylphosphan)platin(II) (59b).

Aus 58 mg (0,10 mmol) (56b) und 85 mg (0,05 mmol) [(PPh₃)₂PtCl]₂(BF₄)₂ wie (59a).

Schmp.: 162°C (Zers.)

Ausbeute: 0,07 g (0,05 mmol; 47%)

(59b) + Et₂O: C₅₇H₅₁N₂O₈ClP₂PtSW (1400,45)

Ber. C 48,89 H 3,67 N 2,00

Gef. C 49,48 H 3,64 N 2,03

II.4.7. Chloro{[(1-phenyl-4-carbethoxy-5-thiolato-imidazolin-2-yliden)pentacarbonylchrom(0)]-S}bis(triethylphosphan)platin(II) ·(60).

219 mg (0,37 mmol) (56a)·2THF werden in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 186 mg (0,37 mmol) cis-(PEt_3)₂PtCl₂ in 10 ml CH_2Cl_2 klärt sich die Suspension kurz auf, trübt sich jedoch nach 5 Minuten wieder ein. Man ruht vier Stunden bei Raumtemperatur, entfernt die Trübung durch Filtrieren über Filtercellulose und engt zur Trockne ein. Das braungraue Pulver ergibt mit 5 ml Ether ein rotes Öl, das sich durch Verreiben mit weiteren Mengen Ether in ein graugelbes Pulver überführen läßt. Dieses wird abgefrittet und mehrmals mit je 10 ml Ether extrahiert. Aus den vereinigten Etherextrakten kristallisiert die Substanz innerhalb weniger Stunden.

Schmp.: 126°C

Ausbeute: 0,12 g (0,13 mmol; 36%)

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_7\text{ClCrP}_2\text{PtS}$ (906,22)	Ber.	C 38,44	H 4,56	N 3,09
	Gef.	C 38,58	H 4,56	N 3,06

II.5. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis-
(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit
Phenyl- und Methylisocyanat.

II.5.1. Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)·[NEt₃H][BF₄]
(62a).

Aus 955 mg (1,00 mmol) (12), 101 mg (1,00 mmol) Triethylamin und 135 mg (1,00 mmol) Phenylisocyanat wie (20)
(S. 151).

Schmp.: 235°C (Zers.)

Ausbeute: 0,97 g (0,82 mmol; 82%)

C₅₄H₅₇N₃O₃BClF₄P₂Pt (1175,37) Ber. C 55,18 H 4,88 N 3,57
Gef. C 55,06 H 4,93 N 3,59

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): 126 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm²; ν = 763 l/mol.

II.5.2. Chloro(1-methyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)·[NEt₃H][BF₄]
(62b).

Eine Lösung von 1,910 g (2,00 mmol) (12) in 40 ml CH₂Cl₂ wird in der bei Verbindung (20) (S. 151) beschriebenen Weise nacheinander mit 202 mg (2,00 mmol) Triethylamin und mit 114 mg (2,00 mmol) Methylisocyanat versetzt und bei Raumtemperatur 5 bis 6 Stunden gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung zur Trockne wird ein gelbbrauner Feststoff erhalten, der anschließend in Aceton gelöst wird. Nach etwa 10 Minuten beginnt aus der vorher klaren Lösung ein weißer Niederschlag auszufallen, der abgefrittet und verworfen

wird. Nach Einengen des Filtrats zur Trockne erhält man ein weißes Pulver, das man zweimal aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Schmp.: 227°C (Zers.)

Ausbeute: 1,27 g (1,14 mmol; 57%)

$\text{C}_{49}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_3\text{BClF}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (1113,30)	Ber.	C 52,86	H 4,98	N 3,77
	Gef.	C 52,71	H 5,02	N 3,69

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): $104\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}\ \text{cm}^2$; $\nu = 500\ \text{l/mol}$.

II.5.3. Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) (63a).

Aus 600 mg (0,51 mmol) (62a) wie (21) (S. 152).

Schmp.: 217°C

Ausbeute praktisch quantitativ.

$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClP}_2\text{Pt}$ (986,37)	Ber.	C 58,45	H 4,19	N 2,84
	Gef.	C 58,43	H 4,33	N 2,99

II.5.4. Chloro(1-methyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) (63b).

Aus 820 mg (0,74 mmol) (62b) wie (21) (S. 152).

Schmp.: 220°C

Ausbeute praktisch quantitativ.

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClP}_2\text{Pt}$ (924,30)	Ber.	C 55,88	H 4,25	N 3,03
	Gef.	C 54,24	H 4,20	N 3,01

II.5.5. Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-ethoxyimidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (65a).

Aus 279 mg (0,28 mmol) (63a) und 53 mg (0,28 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ wie (32) (S. 153).

Es empfiehlt sich, statt aus CH_2Cl_2 /Ether (man erhält ein feines, schwer abzufrittendes Pulver), aus Aceton/Ether/Petrolether umzukristallisieren (man erhält ein gröberkerniges Kristallpulver).

Schmp.: ab 250°C Zers.

Ausbeute: 0,30 g (0,27 mmol; 96%)

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3\text{BClF}_4\text{P}_2\text{Pt}$	(1102,23)	Ber.	C 54,48	H 4,21	N 2,54
		Gef.	C 54,44	H 4,60	N 2,65

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): $114 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 1853 \text{ l/mol}$.

II.5.6. Chloro(1-methyl-4-carbethoxy-5-ethoxyimidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) (65b).

100 mg (0,11 mmol) (63b) werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von 21 mg (0,11 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die anfangs gelbe Lösung wird dabei gelbgrün. Man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur, entfernt dann das Solvens im Vakuum und digeriert den Rückstand 10 Stunden lang mit 30 ml Wasser, um nicht umgesetztes $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ herauszulösen (Digerieren mit Methanol ist nicht möglich, da sich der gesamte Rückstand darin löst !). Nach Abfritten und Trocknen am Hochvakuum erhält man ein weißgraues Pulver, das sich aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisieren läßt.

Schmp.: ab 260°C Zers.

Ausbeute: 0,10 g (0,10 mmol; 92%)

$C_{45}H_{44}N_2O_3BClF_4P_2Pt$ (1040,16) Ber. C 51,96 H 4,26 N 2,69
Gef. C 51,90 H 4,41 N 2,66

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): $121 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 3185 \text{ l/mol}$.

II.6. Umsetzungen von Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) mit Kupfer(II)-perchlorat, Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat und Eisen(III)-chlorid-hexahydrat.

II.6.1. Bis[Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)]-O,O'}kupfer(II)-perchlorat (69).

Zur Suspension von 300 mg (0,30 mmol) (63a) in 3 ml Aceton gibt man eine Lösung von 40 mg (0,15 mmol) $Cu(ClO_4)_2$ in 2 ml Aceton. Man rührt die sich innerhalb weniger Sekunden aufklarende Lösung etwa 10 Minuten bei Raumtemperatur, gibt danach Ether bis zur leichten Trübung zu und erhitzt vorsichtig bis die Trübung wieder verschwindet. Beim Abkühlen erhält man farblose Kristalle, die entweder aus Aceton/Ether, oder aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert werden können.

Schmp.: 228 - 230°C

Ausbeute: 0,30 g (0,13 mmol; 87%)

(69) + 1 CH_2Cl_2 : $C_{97}H_{84}N_4O_{14}Cl_6CuP_4Pt_2$ (2320,05)

Ber. C 50,22 H 3,65 N 2,41 Cu 2,74

Gef. C 50,38 H 3,89 N 2,23 Cu 2,74

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): $279 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 9615 \text{ l/mol}$.

II.6.2. Bis{[chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II)]-O,O'}nikkel(II)-perchlorat (70).

Aus 300 mg (0,30 mmol) (63a) und 56 mg (0,15 mmol)

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wie (69).

Schmp.: 264°C (Zers.)

Ausbeute: 0,32 g (0,14 mmol; 94%)

(70) + 2 H_2O : $\text{C}_{96}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_4\text{NiP}_4\text{Pt}_2$ (2266,38)

Ber. C 50,88 H 3,83 N 2,47 Ni 2,59

Gef. C 50,67 H 4,01 N 2,18 Ni 2,40

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): $258 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 3684 \text{ l/mol}$.

II.6.3. Darstellung von (71) *).

Durch Zutropfen einer Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol zu einer Lösung von etwa 300 mg (etwa 0,3 mmol) (63a) in 5 ml Ethanol entsteht sofort eine tiefblau gefärbte, klare Lösung, aus der nach etwa 15 Minuten ein tiefblaues, wenig Ethanol-lösliches Pulver ausfällt, das aus CH_2Cl_2 /Ether gut umkristallisiert werden kann.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man z.B. (63a) und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 3:1 umsetzt. Der Einsatz genau definierter Mengen ist deshalb nicht nötig, zumal ein $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Überschuß in Ethanol gelöst zurückbleibt und so mühelos vom wenig Ethanol-löslichen Produkt abgetrennt werden kann.

Schmp.: 212°C

*) vgl. Text S. 76.

Ausbeute: 60 bis 70%

(63a) + FeCl_3 + EtOH ^{*}): $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_4\text{FeP}_2\text{Pt}$ (1194,65)

Ber. C 50,27 H 3,96 N 2,34 Fe 4,68

Gef. C 50,48 H 3,83 N 2,09 Fe 4,95

Leitfähigkeit (Aceton, 22°C): $54 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 2714 \text{ l/mol}$.

II.7. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis-
(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit
Naphtyl-, 3,4-Dichlorphenyl- und Cyclohexylisocyanat.

II.7.1. Chloro(1-naphtyl[1]-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-
2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) $\cdot [\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$
[(72a)] aus (12), Naphtyl-(1)-isocyanat und Triethyl-
amin.

Aus 450 mg (0,47 mmol) (12), 48 mg (0,47 mmol) Triethylamin
und 53 mg (0,47 mmol) frisch destilliertem Naphtyl-(1)-iso-
cyanat wie (20) (S. 151).

Ausbeute: 0,45 g (0,37 mmol; 78%)

II.7.2. Chloro(1-naphtyl[1]-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-
2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) [(72b)] aus
dem $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -haltigen Produkt (72a).

Aus (72a) wie (21) (S. 152).

Schmp.: 203 bis 205°C

Ausbeute: praktisch quantitativ

(72b) + $1/2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: $\text{C}_{52,5}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1078,90)

^{*}) vgl. Text S. 76.

Ber. C 58,45 H 4,30 N 2,60

Gef. C 58,31 H 4,68 N 2,23

II.7.3. Chloro(1-naphtyl[1]-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) [(72a)] aus (12), Naphtyl-(1)-isocyanat und Kalium-tert.-butanolat.

Zu einer Lösung von 450 mg (0,47 mmol) (12) in 25 ml THF gibt man nacheinander 53 mg (0,47 mmol) Kalium-tert.-butanolat und 80 mg (0,47 mmol) frisch destilliertes Naphtyl-(1)-isocyanat. Die anfänglich trübe Lösung klärt sich während dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur auf und ändert dabei seine Farbe von blaßgelb nach grüngelb. Man engt zur Trockne ein und digeriert den Rückstand zur Herauslösung von KBF_4 3 Stunden lang in 40 ml Wasser. Abfritten, waschen mit Ether und Trocknen am Hochvakuum ergeben ein farbloses Pulver, das aus THF/Ether umkristallisiert wird.

Schmp.: 197 bis 200°C

Ausbeute: 0,34 g (0,30 mmol; 63%)

(72a) + 1,5 THF: $\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_{4,5}\text{ClP}_2\text{Pt}$ (1144,60)

Ber. C 60,86 H 4,84 N 2,45

Gef. C 60,65 H 4,83 N 2,36

II.7.4. Chloro(1-{3,4-dichlorophenyl}-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) (73).

Aus 500 mg (0,52 mmol) (12), 59 mg (0,52 mmol) Kalium-tert.-

butanolat und 98 mg (0,52 mmol) 3,4-Dichlorphenylisocyanat wie (72a) (S. 173).

Schmp.: 239 bis 241°C

Ausbeute: 0,46 g (0,44 mmol; 84%)

$C_{48}H_{39}N_2O_3Cl_3Pt$ (1055,26)

Ber. C 54,63 H 3,73 N 2,65

Gef. C 54,41 H 3,79 N 2,45

II.7.5. Chloro(4-carbethoxy-5-cyclohexylamino-oxazol-2-ato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (74).

Zu einer Lösung von 300 mg (0,31 mmol) (12) in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man nacheinander 32 mg (0,31 mmol) Triethylamin und 39 mg (0,31 mmol) Cyclohexylisocyanat. Nach dreitägigem Rückflüssen sind etwa 95% der Edukte umgesetzt (ein vollständiger Umsatz kann weder durch noch längere Reaktionszeiten, noch durch überschüssige Mengen an Triethylamin und Cyclohexylisocyanat erreicht werden). Man engt nun zur Trockne ein und digeriert zur Entfernung von $[NEt_3H][BF_4]$ 3 Stunden lang mit 50 ml Wasser. Abfritten, waschen mit Ether und Trocknen am Hochvakuum ergibt ein weißgelbes Pulver, das zur Reinigung mehrmals (!) aus Aceton/Ether/Petrolether umkristallisiert werden muß.

Schmp.: 168 bis 173°C

Ausbeute: 0,09 g (0,09 mmol; 29%)

(74) + $1/2 CH_2Cl_2$: $C_{48,5}H_{48}N_2O_3ClP_2Pt$ (1034,89)

Ber. C 56,29 H 4,68 N 2,71

Gef. C 56,72 H 4,97 N 2,59

II.8. Umsetzung von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis(tri-phenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und von Chloro(1-phenyl-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin(II) mit Phenylisocyanat.

II.8.1. Darstellung von (75b) ^{*)}.

965 mg (1,01 mmol) (12) werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur nacheinander mit 102 mg (1,01 mmol) Triethylamin und 253 mg (1,01 mmol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat versetzt. Man rührt die gelbe Lösung 36 Stunden bei Raumtemperatur, engt danach zur Trockne ein und digeriert 1 Stunde lang mit 50 ml Ether. Der Ether-unlösliche Teil wird kurz getrocknet und mit Hilfe von CH_2Cl_2 /Wasser in der bei Verbindung (21) (S. 152) beschriebenen Weise von $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ befreit. Das erhaltene schwach gelbe Pulver ist im Gegensatz zur $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -haltigen Substanz in Aceton und Dichlormethan nur noch wenig löslich. Zur Reinigung empfiehlt sich daher statt Umkristallisieren, mehrmaliges Waschen mit kleinen Mengen CH_2Cl_2 .

Schmp.: 238°C (Zers.)

Ausbeute: 0,83 g (0,19 mmol; 73%)

$\text{C}_{224}\text{H}_{184}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Cl}_4\text{P}_8\text{Pt}_4$ (4470,01)

Ber. C 60,19 H 4,15 N 3,76

Gef. C 59,89 H 4,57 N 3,68

Molekülmasse (osmometrisch, CH_2Cl_2): Gef. 4260.

^{*)} vgl. Text S. 81).

II.8.2. Chloro[1-phenyl-3-(N-phenylcarbamino)-4-carbethoxy-5-olat-imidazolin-2-yliden]bis(triphenylphosphan)-platin(II) (77).

Eine Suspension von 500 mg (0,51 mmol) (63a) in 40 ml Phenylisocyanat wird 10 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit tritt ein weitgehendes Aufklaren und eine Farbvertiefung der Suspension nach braungelb ein. Man frittet über Filtercellulose ab, engt zur Trockne ein und digeriert den Rückstand mit 20 ml Ether. Der Ether-unlösliche Teil wird isoliert und zur Kristallisation in CH_2Cl_2 gelöst und mit Petrolether überschichtet. Nach wenigen Stunden entstehen farblose, kästchenförmige Kristalle.

Schmp.: 223°C

Ausbeute: 0,40 g (0,36 mmol; 70%)

$\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_4\text{ClP}_2\text{Pt}$	(1105,56)	Ber.	C 59,75	H 4,19	N 3,80
		Gef.	C 58,92	H 4,13	N 3,84

II.9. Umsetzungen von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)bis-(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat mit Kohlenstoffdisulfid.

II.9.1. [(Dithiolato-methyliden)carbethoxymethylisocyanid](triphenylphosphan)platin(II) (trimer) (86).

750 mg (0,79 mmol) (12) werden in möglichst wenig Kohlenstoffdisulfid (etwa 10 ml) suspendiert. Nach fünfminütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 400 mg (3,95 mmol) Triethylamin zuge-

geben. Das heterogene, leicht gelbe Reaktionssystem färbt sich dabei sofort tiefrot ein und klart sich teilweise auf. Man rührt einen Tag, engt zur Trockne ein und wäscht das braunrote Pulver zweimal mit je 20 ml Wasser, dann zweimal mit je 40 ml Ether. Die Wasser- und Ether-unlöslichen Anteile werden isoliert und in 10 ml Aceton gelöst. Eventuell auftretende Trübungen werden durch Abfiltrieren über Filtercellulose entfernt. Die klare Aceton-Lösung wird nun zur Trockne eingeeengt und der Rückstand zur Kristallisation in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit Petrolether überschichtet. Innerhalb weniger Tage entstehen 3 bis 5 mm lange, haarfeine, gelbe Kristallnadeln. Falls sich nur ein feines, weißliches Pulver abscheidet, muß dieses entfernt werden und die Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether erneut durchgeführt werden. Größere, quaderförmige Kristalle erhält man aus DMF/Wasser/Ether im Lauf von mehreren Wochen.

Schmp.: 279°C

Ausbeute: 0,30 g (0,15 mmol; 58%)

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_3\text{Pt}_3\text{S}_6$ (trimeres Produkt) (1933,89)

Ber. C 44,72 H 3,13 N 2,17 S 9,95

Gef. C 44,66 H 3,49 N 1,94 S 9,42

Molekülmasse (osmometrisch, CH_2Cl_2): Gef. 1900.

II.9.2. Darstellung von (88) ^{*}).

Zu einer Suspension von 200 mg (0,21 mmol) (12) in 10 ml Kohlenstoffdisulfid gibt man nacheinander 106 mg (1,05

^{*}) vgl. Text S. 90.

mmol) Triethylamin und 707 mg (0,42 mmol) $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$. Während eintägigem Rühren bei Raumtemperatur entsteht ein brauner Feststoff, den man isoliert und in der bei (21) (S. 152) beschriebenen Art und Weise in Wasser/ CH_2Cl_2 ($\infty:1$) digeriert. Anschließend löst man in CH_2Cl_2 und überschichtet mit Petroleumäther. Innerhalb weniger Tage bilden sich gelbe Kristallnadeln.

Schmp.: $276^\circ C$ (Zers.)

Ausbeute: 0,56 g (0,13 mmol; 64%)

$C_{187}H_{155}NO_2B_3Cl_5F_{12}P_{10}Pt_5S_4$ (4299,46)

Ber. C 52,24 H 3,63 N 0,33 S 2,98

Gef. C 53,79 H 3,94 N 0,40 S 3,74

II.10. Umsetzung von Chloro(carbethoxymethylisocyanid)gold(I) mit Kohlenstoffdisulfid.

(4-Carbethoxy-5-thiolat-thiazolin-2-yliden)gold(I) (89)
(polymer).

151 mg (0,44 mmol) (9) werden in 15 ml THF gelöst und nacheinander mit 44 mg (0,44 mmol) Triethylamin und 335 mg (4,40 mmol) Kohlenstoffdisulfid versetzt. Beim Erwärmen auf $40^\circ C$ tritt allmählich eine weißgelbe Trübung auf, die sich während dem anschließenden sechsstündigen Rückflüssen verstärkt. Nach dem Abkühlen frittet man ab und digeriert den graugelben Feststoff mehrmals mit THF, Aceton und CH_2Cl_2 um nichtumgesetztes (9) und während der Reaktion entstandenes $[NEt_3H][Cl]$ herauszulösen. Wegen der völligen Unlöslichkeit der Substanz in den gängigen Lösungsmitteln sind Reinigungsversuche durch Umkristallisieren nicht möglich.

Schmp.: 217°C (Zers.)

Ausbeute: 0,12 g (0,32 mmol; 73%)

$(C_6H_6NO_2AuS_2)_n$	$(385,22)_n$	Ber.	C 18,71	H 1,57	N 3,64
		Gef.	C 19,06	H 1,82	N 3,28

II.11. Umsetzung von Triethylammonium-pentacarbonyl(4-carb-
ethoxy-5-thiolat-thiazolin-2-yliden)chromat(0) mit
 $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$:

Chloro{[(4-carbethoxy-5-thiolato-thiazolin-2-yliden)penta-
carbonylchrom(0)]-S}bis(triphenylphosphan)platin(II)
(92).

Aus 604 mg (1,25 mmol) (90a)⁴⁶⁾ und 1,053 g (0,63 mmol)

$[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ wie (59a) (S. 164).

Schmp.: 151°C (Zers.)

Ausbeute: 0,83 g (0,73 mmol; 58%)

$C_{47}H_{36}NO_7ClCrP_2PtS_2$	$(1135,43)$	Ber.	C 49,72	H 3,20	N 1,23
		Gef.	C 49,83	H 3,75	N 1,02

II.12. Platinierung von metallkoordinierten α -deprotonier-
ten Isocyaniden.

II.12.1. Pentacarbonyl{[chlorobis(triethylphosphan)plati-
nio]carbethoxymethylisocyanid}chrom(0) (116a).

Zu einer auf -65°C gekühlten Lösung von 1,468 g (4,81 mmol)
(6a) in 5 ml THF gibt man 308 mg (4,81 mmol) n-Butyllithi-
um (in Form einer 15%igen Hexanlösung). Nach 5 Minuten

wird eine Suspension von 2,416 g (4,81 mmol) $\text{cis-}[(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_2]$ in 20 ml THF zugesetzt. Unter Rühren läßt man in einem Zeitraum von 4 Stunden auf Raumtemperatur auftauen. Die nun leicht getrübte Lösung wird über Filtercellulose abgefrittet und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Man erhält ein gelbbraunes Öl, das sich durch Verreiben mit 40 ml Petrolether in ein weiß-graues Pulver überführen läßt. Dieses wird in 25 ml CHCl_3 aufgenommen, die ungelöst verbleibenden Anteile abgefrittet und das Filtrat auf ein Volumen von 5 ml eingeengt. Durch Übersichten mit Petrolether kommt es innerhalb von 10 Stunden zur Bildung von großen, farblosen, quaderförmigen Kristallen. Intensiveres Waschen der Substanz mit Petrolether oder mehrmaliges Umkristallisieren ist zu vermeiden, da dies zur allmählichen Zersetzung führt.

Schmp.: 118°C

Ausbeute: 3,06 g (3,97 mmol; 83%)

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{NO}_7\text{ClCrP}_2\text{Pt}$	(771,03)	Ber.	C 34,27	H 4,71	N 1,82
		Gef.	C 34,59	H 4,70	N 1,81

II.12.2. Pentacarbonyl{[chlorobis(triethylphosphan)platinio]-carbethoxymethylisocyanid}wolfram(0) (116b).

Aus 900 mg (2,06 mmol) (6b), 132 mg (2,06 mmol) n-Butyllithium und 1,035 g (2,06 mmol) $\text{cis-}[(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_2]$ wie (116a).

Schmp.: 127°C

Ausbeute: 1,36 g (1,51 mmol; 73%)

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{NO}_7\text{ClP}_2\text{PtW}$	(902,88)	Ber.	C 29,27	H 4,02	N 1,55
		Gef.	C 29,38	H 4,27	N 1,50

II.12.3. Pentacarbonyl{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]carbethoxymethylisocyanid}chrom(0) (120).

Eine auf -65°C abgekühlte Lösung von 591 mg (1,94 mmol) (6a) in 30 ml THF wird nacheinander mit 124 mg (1,94 mmol) n-Butyllithium (in Form einer 15%igen Lösung in Hexan) und einer Suspension von 1,632 g (0,97 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ in 10 ml THF versetzt. Während 5 Stunden läßt man auf Raumtemperatur auftauen. Es liegt nun eine tiefgelbe Lösung vor, in der ein weißer Feststoff suspendiert ist. Dieser wird abgefrittet und aus THF/Petrolether umkristallisiert. Man erhält ein Gemisch aus nadel- und würfelförmigen, farblosen Kristallen. Weitere, allerdings leicht verunreinigte Substanzmengen können aus dem THF-Filtrat durch Überschichten mit Petrolether gewonnen werden.

Schmp.: ab 144°C : Schmelze, leichte Gasentwicklung

ab 163°C : Verfestigung der Schmelze (gelbe Nadeln)

193°C : rote, klare Schmelze, starke Gasentwicklung

Ausbeute: 1,87 g (1,76 mmol; 91%)

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{NO}_7\text{ClCrP}_2\text{Pt}$ (1058,90)

Ber. C 52,18 H 3,43 N 1,32 Cl 3,35

Gef. C 51,80 H 3,67 N 1,07 Cl 3,27

Molekülmasse (osmometrisch, CH_2Cl_2): Gef. 1068.

II.12.4. Pentacarbonyl{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]carbmethoxymethylisocyanid}chrom(0) (121a).

Aus 500 mg (1,72 mmol) (7a), 110 mg (1,72 mmol) n-Butyllithium und 1,446 g (0,86 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ wie (120).

Schmp.: 158°C

Ausbeute: 1,02 g (0,91 mmol; 53%)

(121a)+ 1 THF: $C_{49}H_{42}NO_8ClCrP_2Pt$ (1117,38)

Ber. C 52,67 H 3,79 N 1,25

Gef. C 52,36 H 3,84 N 0,93

II.12.5. Pentacarbonyl{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]carbomethoxymethylisocyanid}wolfram(0) (121b).

Aus 100 mg (0,24 mmol) (7b), 15 mg (0,24 mmol) n-Butyllithium und 199 mg (0,12 mmol) $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ wie (120).

Schmp.: 176°C

Ausbeute: 0,18 g (0,15 mmol; 62%)

$C_{45}H_{34}NO_7ClP_2PtW$ (1177,12) Ber. C 45,92 H 2,91 N 1,19

Gef. C 43,90 H 3,16 N 1,19

II.12.6. Chloro{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]-carbomethoxymethylisocyanid}bis(triphenylphosphan)-platin(II)-tetrafluoroborat (122).

250 mg (0,26 mmol) (12), 30 mg (0,26 mmol) Kalium-tert.-butanolat und 219 mg (0,13 mmol) $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 eingebracht und das anfangs heterogene Reaktionssystem zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach zieht man zur Trockne ab und digeriert den pulvrigen, farblosen Rückstand einen Tag lang mit 60 ml Ether. Die Substanz wird durch Abfritten isoliert und nach dem Trocknen bei 40°C am Hochvakuum aus CH_2Cl_2 /Ether zur Kristallisation gebracht.

Farblose, stäbchenförmige Kristalle.

Schmp.: 294°C (Zers.)

Ausbeute: 0,31 g (0,18 mmol; 69%)

$C_{77}H_{66}NO_2BCl_2F_4P_4Pt_2$ (1709,18)

Ber. C 54,11 H 3,89 N 0,82

Gef. C 54,14 H 4,31 N 0,82

II.12.7. Pentacarbonyl{bis[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]benzylisocyanid}chrom(0) (123).

309 mg (1,00 mmol) (8) und 1,684 g (1,00 mmol) $[(PPh_3)_2Pt-Cl]_2(BF_4)_2$ werden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C mit 24 mg (1,00 mmol) Natriumhydrid *) versetzt. Im Lauf von 2 Stunden läßt man auf -40°C kommen. Nun tropft man langsam (10 Minuten) eine Lösung von 64 mg (1,00 mmol) n-Butyllithium in 10 ml THF zu. An der Eintropfstelle tritt eine starke orange Färbung auf, die gegen Ende des Zutropfens einem beständigen, starken Grün weicht. Während 20 Minuten wird auf Raumtemperatur aufgetaut, die dabei sich rot verfärbende Lösung über Filtercellulose (Säulenlänge 5 cm; Durchmesser 0,5 cm) abfiltriert, das Filtrat zu 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit möglichst wenig Petrolether überschichtet. Ruhiges Stehenlassen bei 6°C führt innerhalb weniger Stunden zur Ausfällung eines mikrokristallinen Pulvers. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF/Petrolether -

*) Handelsübliche Form: 50%ige Paraffinsuspension. Das Paraffin wird vor der Umsetzung mit Hilfe von Hexan ausgewaschen.

die in THF gelöste Substanz wird jedesmal vor der Zugabe von Petrolether über Filtercellulose (siehe oben) abfiltriert - entstehen schließlich rautenförmige, farblose Einzelkristalle.

Schmp.: 286°C (Zers.)

Ausbeute: 0,20 g (0,11 mmol; 11%)

$C_{85}H_{65}NO_5Cl_2CrP_4Pt_2$	(1817,46)	Ber.	C 56,17	H 3,60	N 0,77
		Gef.	C 56,33	H 3,81	N 0,69

II.13. Platinierung von Chloro(cyanomethyl)bis(triphenylphosphan)platin(II).

Versuch zur Darstellung von Chloro{[chlorobis(triphenylphosphan)platinio]cyanomethyl}bis(triphenylphosphan)platin(II) [(125)].

Aus 260 mg (0,33 mmol) trans-[PtCl(CH₂CN)(PPh₃)₂], 8 mg (0,33 mmol) Natriumhydrid, 21 mg (0,33 mmol) n-Butyllithium und 280 mg (0,17 mmol) [(PPh₃)₂PtCl]₂(BF₄)₂ wie (123) (S. 183).
Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Methanol, statt aus THF/Petrolether.

Schmp.: 220-223°C (Zers.)

Ausbeute: 0,25 g (0,16 mmol; 48%)

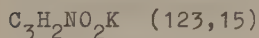
$C_{74}H_{61}NCl_2P_4Pt_2$ (1549,31)

Ber.	C 57,37	H 3,97	N 0,90	Cl 4,58
Gef.	C 56,64	H 4,10	N 0,94	Cl 4,30

II.14. Verbindungen und Reaktionen mit dem Isocyanacetat-
Ion.

II.14.1. Kalium-isocyanacetat (129)¹⁸²).

Zur Lösung von 6,0 g (0,11 mol) gepulvertem Kaliumhydroxid in 100 ml absolutem Ethanol tropft man bei 0°C unter Stickstoff 11,3 g (0,1 mol) $\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ in 12 ml absolutem Ethanol hinzu. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur nach, kühlt auf 0°C, filtriert schnell, wäscht mit je 25 ml eiskaltem Ethanol und Ether nach und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxid. Man erhält 11,5 g (93,5%; 0,09 mol) (129) mit Schmp. 205°C (Zers.).



II.14.2. Kalium-isocyanacetato(pentacarbonyl)chromat(0)
(130).

Zu einer Lösung von 763 mg (2,50 mmol) (6a) in 20 ml absolutem Ethanol läßt man unter Rühren bei 0°C während einer halben Stunde eine Lösung von 140 mg (2,50 mmol) Kaliumhydroxid (getrocknet !) in 10 ml absolutem Ethanol zutropfen. Nach beendigtem Zutropfen wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man engt zur Trockne ein, digeriert den erhaltenen gelben Schaum mit Aceton und filtriert über Filtercellulose. Durch Einengen der Acetonlösung erhält man ein rotes Öl, das durch Zugabe von möglichst wenig CH_2Cl_2 zur Kristallisation gebracht wird. Nach Umkristallisation erhält man (130) als

als farbloses, Wasser-lösliches, CH_2Cl_2 -unlösliches Pulver.

Schmp.: ab 198°C beginnende Zersetzung ohne zu schmelzen.

Ausbeute: 0,50 g (1,60 mmol; 64%)

$\text{C}_8\text{H}_2\text{NO}_7\text{CrK}$ (315,20) Ber. C 30,48 H 0,64 N 4,44

Gef. C 29,82 H 0,63 N 4,37

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): $20 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 257 \text{ l/mol}$.

Leitfähigkeit (Wasser, 20°C): $79 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; $\nu = 321 \text{ l/mol}$.

II.14.3. Isocyanessigsäure(pentacarbonyl)chrom(0) (138).

299 mg (0,95 mmol) (130) werden in 30 ml Aceton gelöst. Während

15 Minuten läßt man bei Raumtemperatur eine Mischung

aus 330 mg (2,85 mmol) CF_3COOH und 10 ml Aceton zutropfen.

Die anfangs rote Farbe der Acetonlösung schlägt innerhalb

kürzester Zeit nach grün um. Man rührt noch 2 bis 3 Stunden

und engt danach zur Trockne ein, wobei ein dunkelgrünes Pul-

ver erhalten wird. Durch Sublimation bei 110°C /Hochvakuum

wird (138) als feinstes weißes Pulver, das sich in CH_2Cl_2

und Hexan gut, in Wasser dagegen nicht löst, isoliert.

Schmp.: 155°C (Zers.)

Ausbeute: 0,19 g (0,69 mmol; 73%)

$\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_7\text{Cr}$ (277,11)

Ber. C 34,67 H 1,09 N 5,05

Gef. C 34,54 H 1,34 N 4,73

Leitfähigkeit (Aceton, 20°C): praktisch $0 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$;

$\nu = 1385 \text{ l/mol}$.

II.14.4. Tetrakis $\{\mu\text{-}[(\text{isocyanacetato})\text{pentacarbonylchrom(0)}] - \text{O}, \text{O}'\}$ dichrom(II)-dihydrat (139a).

Zu einer Lösung von 1,212 g (3,85 mmol) (130) in 30 ml Wasser (O_2 -frei !) gibt man tropfenweise eine himmelblaue Lösung von 237 mg (1,92 mmol) Chrom(II)-chlorid in 20 ml verdünnter Salzsäure (dargestellt durch Auflösen von 100 mg Elektrolytchrom in 0,7 ml halbkonzentrierter Salzsäure, nach Beendigung der H_2 -Entwicklung mit Wasser auf ein Volumen von 20 ml verdünnt ¹⁹⁷⁾). Dabei tritt unvermittelt eine weinrote Färbung auf, gleichzeitig fällt ein rosa Pulver aus, das abgefrittet, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet wird. Die nun weißrosa, pulvrige Substanz löst sich in Aceton und in Ether mit jeweils grüner Farbe, in Wasser und in Petrolether ist sie unlöslich.

Zur Absublimation geringer Mengen an $\text{Cr(CO)}_5\text{CNCH}_2\text{COOH}$, das sich während der Reaktion als Nebenprodukt gebildet hat, erhitzt man 4 Stunden lang im Hochvakuum auf 110°C . Das Produkt wird dabei graugrün und verliert seine Löslichkeit in Aceton und Ether völlig. Weitere Reinigungsmethoden sind nicht mehr anwendbar.

Schmp.: ab 183°C Zers.

Ausbeute: 0,56 g (0,45 mmol; 53%)

$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_{30}\text{Cr}_6$	(1244,45)	Ber. C 30,89	H 0,97	N 4,50
		Gef. C 31,51	H 1,27	N 5,64

II.14.5. Tetrakis $\{\mu\text{-}[(\text{isocyanacetato})\text{pentacarbonylchrom(0)}] - \text{O}, \text{O}'\}$ dikupfer(II)-dihydrat (139b).

Beim Zusammengeben zweier Lösungen von 300 mg (0,95 mmol)

(130) in 20 ml und von 125 mg (0,48 mmol) Kupfer(II)-perchlorat in 10 ml Wasser entsteht sofort ein hellgrüner, wasserunlöslicher Niederschlag. Im feuchten Zustand ist die Substanz CH_2Cl_2 -, Ether- und Petrolether-löslich. Längeres Waschen mit Waschen und Trocknen bei 60°C am Hochvakuum führt zu einem völlig unlöslichen Produkt, dessen Analysenreinheit nicht erreicht werden konnte.

Schmp.: ab 170°C Zers.

Ausbeute: 0,13 g (0,11 mmol; 44%)

$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_{30}\text{Cr}_4\text{Cu}_2$ (1267,53)	Ber.	C 30,32	H 0,95	N 4,42
	Gef.	C 26,46	H 1,01	N 4,89

II.14.6. Silber-isocyanacetat (polymer) (140).

Zu einer Lösung von 1,135 g (2,60 mmol) $[\text{AsPh}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 320 mg (2,60 mmol) (129) und 441 mg (2,60 mmol) Silbernitrat. Unter starkem Rühren versetzt man bei Raumtemperatur mit etwa 15 ml Methanol, dann mit soviel Wasser, daß das heterogene Gemisch gerade in eine homogene Lösung übergeht. Ein Überschuß an Wasser ist dabei unbedingt zu vermeiden. Aus der Lösung fallen schon nach wenigen Sekunden farblose Kristalle aus, die möglichst schnell abgefrittet werden. Noch anhaftendes Lösungsmittelgemisch wird mit reichlichen Mengen Ether herausgeschwemmt. Die bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknete Substanz ist lediglich in heißem Wasser löslich. Ein Umkristallisieren aus heißem Wasser und Aceton ist möglich. Die reinweiße Farbe der Kristalle bleibt allerdings, selbst unter Aufbewahrung bei -20°C, nur wenige Tage erhalten. Durch allmähliche Silberabscheidung bildet sich ein graubrau-

nes Pulver.

Schmp.: 209°C (Zers.)

Ausbeute: 0,41 g (2,13 mmol; 82%)

$C_3H_2NO_2Ag$ (191,92)

Ber. C 18,77 H 1,05 N 7,30

Gef. C 18,77 H 0,99 N 7,20

II.14.7. Darstellung der polymeren Tetrakis $\left\{ \mu \text{-[isocyanacetat-} \right.$
 $\left. \text{tokupfer(I)]-O,O'} \right\}$ dikupfer(II)-Verbindung (141).

423 mg (1,61 mmol) Kupfer(II)-perchlorat werden in 10 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 0,35 g (3 mmol) (129), gelöst in 5 ml Wasser, kommt es nach 20 Sekunden zur Ausfällung eines blauen, mikrokristallinen Pulvers. Dieses wird abgefrittet, nacheinander mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und bei Raumtemperatur etwa 5 Minuten am Hochvakuum getrocknet. Die nunmehr blaugrüne Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Eine extreme Behandlung, etwa mit heißem Wasser oder Ethanol führt letztenendes zur Zersetzung des Produkts.

Schmp.: 166°C (Zers.)

Ausbeute: 0,22 g (0,29 mmol; 73%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Kupfer(II)-perchlorat.

$C_{12}H_{12}N_4O_{18}Cl_2Cu_4$ (825,31)

Ber. C 17,46 H 1,47 N 6,79

Gef. C 16,77 H 1,40 N 6,64

II.14.8. Chloro(oxazolin-5-on-2-ato)bis(triphenylphosphan)-
platin(II) (145).

Zu einer Suspension von 246 mg (2,00 mmol) (129) in 40 ml CH_2Cl_2 gibt man eine Lösung von 1,580 g (2,00 mmol) $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Während dreitägigem Rückflus-
sen kommt es zu keinem Zeitpunkt zu einem vollständig gelö-
sten, homogenen Reaktionssystem, da das anfangs ungelöste
(129) im Lauf der Reaktion durch ebenfalls CH_2Cl_2 -unlösli-
ches KCl ersetzt wird. Dieses wird schließlich abgefrittet,
das Filtrat eingeeengt und mit Ether versetzt. Die erhalte-
nen farblosen, quaderförmigen Kristalle können, wenn nötig,
mehrmals aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert werden.

Schmp.: 177°C

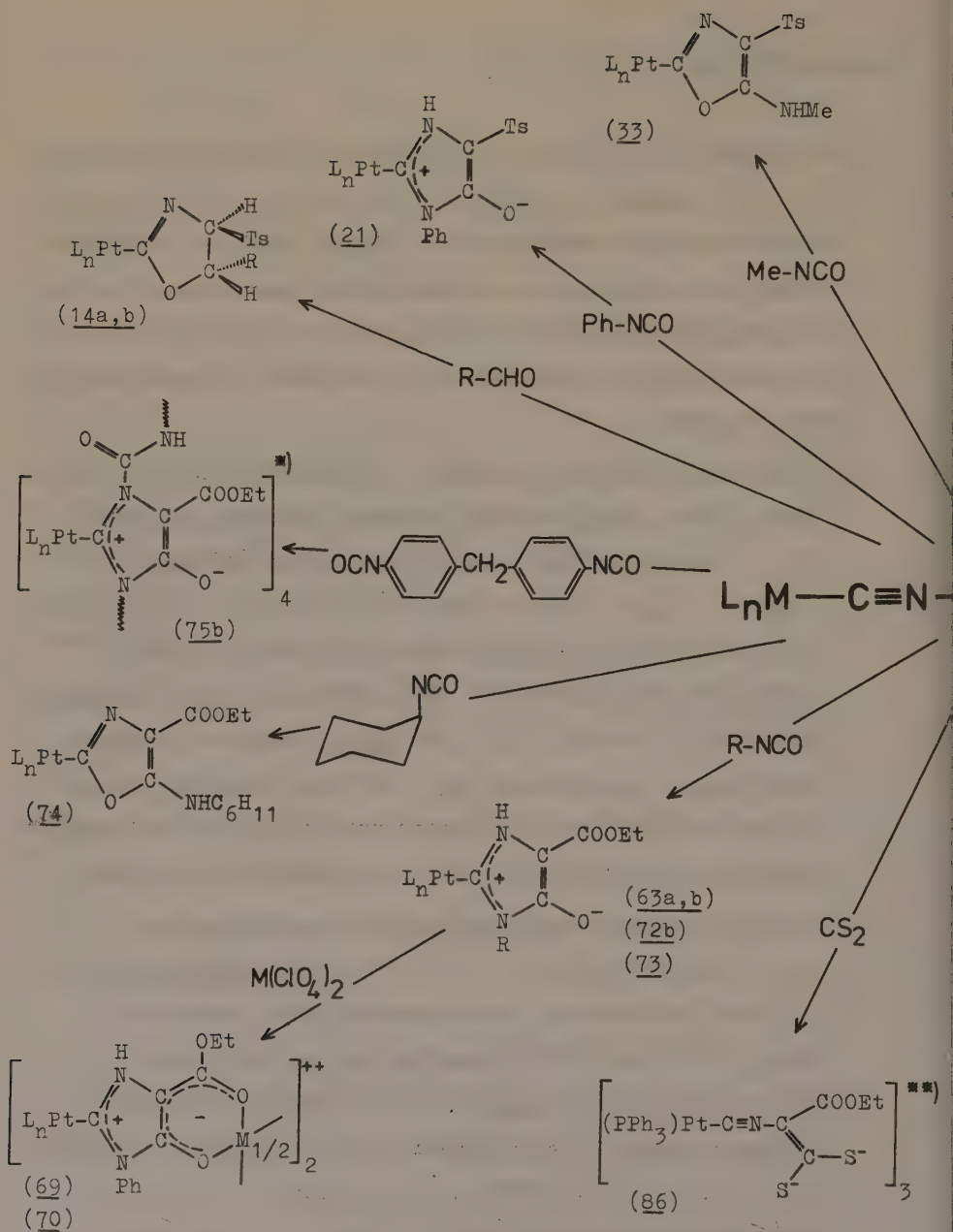
Ausbeute: 0,14 g (0,17 mmol; 83%)

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{ClP}_2\text{Pt}$ (839,19)	Ber.	C 55,82	H 3,84	N 1,67
	Gef.	C 55,65	H 3,90	N 1,45

Zusammenfassung.

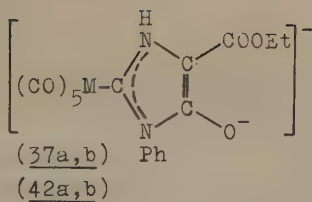
A) Deprotonierte α -CH-acide Isocyanidkomplexe gehen mit Dipolaphilen bereitwillig Cycloadditionen zu stabilen C-koordinierten Fünfringheterocyclen ein. Stehen neben der aktivierten Isocyanfunktion weitere elektrophile Reaktionspartner zur Verfügung, kann es anstelle von [3+2]-Cycloadditionen zur Bildung von Konkurrenzprodukten mit intakter Isocyanfunktion kommen (Schema).

1. Tosylmethylisocyanid (TOSMIC) in $[\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-pCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ [(11)] reagiert mit NEt_3 und Aldehyden R-CHO ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-oOH}$) zu den Oxazolin-2-ato-Liganden in (14a) und (14b), die reversibel protonierbar und deprotonierbar sind. Mit Phenylisocyanat entsteht über eine $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ -haltige isolierbare Zwischenstufe der Imidazolin-2-yliden-Komplex (21), mit Methylisocyanat hingegen der Oxazol-2-ato-Komplex (33). Zur Ermittlung der Konstitution von (21) und (33) werden auch die Ethyl- und Benzoylderivate synthetisiert und spektroskopisch vermessen.
2. Die Reaktion der Carbalkoxymethylisocyanidkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOR}$ ($\text{M} = \text{Cr, W; R} = \text{Et, Me}$) mit Phenylisocyanat wird in Gegenwart verschiedener Basen untersucht. NEt_3 , Bu^nLi und Bu^tOK führen zu den Cycloadditionsprodukten (37a,b) und (42a,b) mit identischen Imidazolin-2-yliden-Liganden. Die Cycloaddition von Methylisocyanat in CH_2Cl_2 liefert unter Erhalt der Isocyanfunktion die (5-Isocyanbarbiturato)-Spezies (43a) und (43b), während in



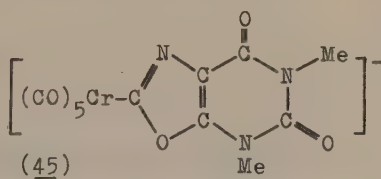
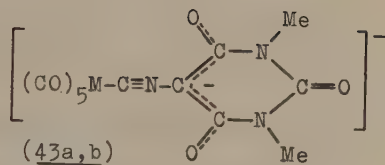
Schema

$\vec{R} = COOEt, -SO_2-C_6H_4-pCH_3 = Ts$; $^{**})$ vgl. Abb. 7,



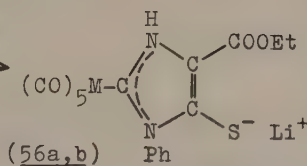
Ph-NCO

Me-NCO

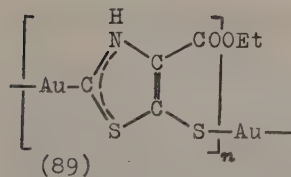


CH₂-R

Ph-NCS

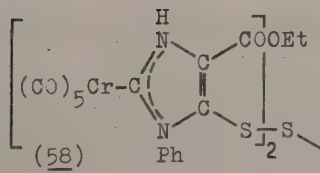
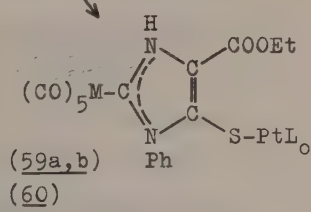


CS₂



Ox yd.

[L_oPt]⁺



purem Methylisocyanat Verbindung (45) mit einem bicyclischen Liganden entsteht.

3. Die Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit $M(CO)_5CNCH_2COOEt$ ($M = Cr, W$) verläuft im Gegensatz zur Reaktion mit unkoordiniertem TOSMIC seitenspezifisch. Anhand von Folgereaktionen (Methylierung, Metallierung [(59a,b), (60)], Oxydation [(58)]) läßt sich nachweisen, daß die Imidazol-isomeren (56a) und (56b) entstehen.

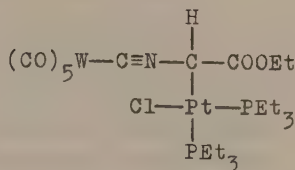
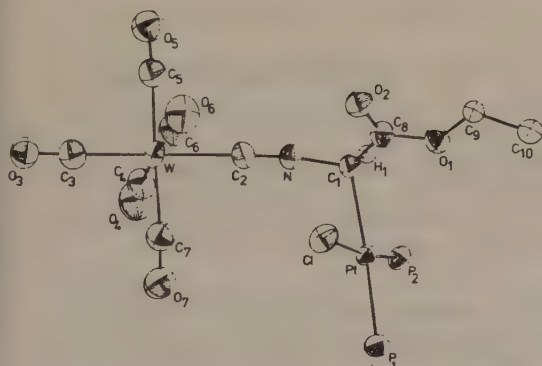
4. Weitere C-koordinierte Imidazoline [(63a,b), (72b), (73)] konnten durch Umsetzungen von $[PtCl(CNCH_2COOEt)(PPh_3)_2]BF_4$ [(12)] mit Phenyl-, Methyl-, 1-Naphtyl- und 3,4-Dichlorophenylisocyanat erhalten werden. Überraschend führt die Umsetzung mit Cyclohexylisocyanat zum 5-Aminooxazol-2-ato-Komplex (74).

Ein tetrameres Produkt (75b) wird aus (12) und dem Diisocyanat $OCNp-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-pNCO$ erhalten. Pro Molekül Ausgangskomplex reagieren vier Isocyanatfunktionen ab. Die Verknüpfung der Imidazolin-2-yliden-Monomeren erfolgt über die Ring-N-Atome.

In den dreikernigen Komplexen (69) und (70) ($M = Cu, Ni$) wirkt (63a) als zweizähniger Chelatligand.

Die Umsetzung von (12) mit NEt_3 in purem CS_2 führt zu einer trimeren Verbindung (86). Aufgrund der hohen Schwefelaffinität von Platin(II) kommt es zu einer intermolekularen Aggregation, wobei die 1,1-Dithiolenfunktion als zweizähniger Chelatligand wirkt. Wird die Reaktion mit $AuCl(CNCH_2COOEt)$ durchgeführt, so tritt ausschließlich Cyclisierung zum Thiazolinderivat (89) ein, für das wir eine polymere Struktur annehmen.

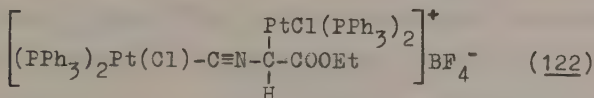
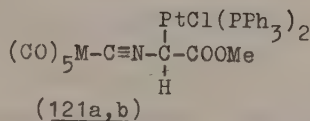
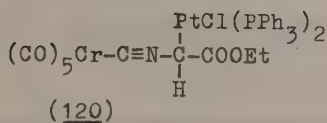
B) Die bei den Cycloadditionen in (A) als "in situ"-Zwischenstufen postulierten komplexgebundenen α -CH-deprotonierten Isocyanide sind als 1,3-Dipole vom Typ "Metall-Nitrilylid" aufzufassen. Stabile Komplexe dieser labilen Spezies wurden durch Umsetzung von $M(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{COOEt}$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) mit (i) Bu^nLi und (ii) $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ erhalten. Die Struktur des Wolframkomplexes (116b) wurde röntgenographisch gesichert.



(116b)

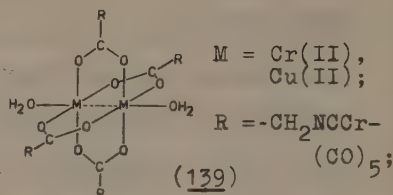
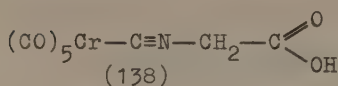
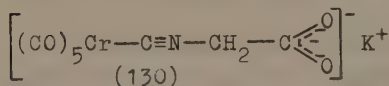
ORTEP-Zeichnung von (116b)

Durch Variation der beiden Metallfragmente konnten weitere Komplexe dieses Typs erhalten werden:



C) Die Estergruppe in Pentacarbonyl(carbethoxymethylisocyanid)-chrom(0) lässt sich mit KOH unter Bildung von (130) verseifen.

Protonierung von (130) führt zu der komplexgebundenen, frei nicht existenzfähigen Isocyanessigsäure (138).

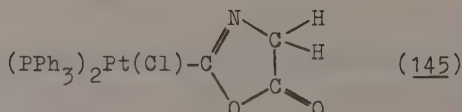


Die Carboxylfunktion in (130) wirkt als zweizähniger, zwei Metalle verbrückender Chelatligand. Dementsprechend führt die Umsetzung von (130) mit M²⁺-Ionen zu Produkten, denen wir Tetraakis(μ-isocyanacetato-0,0')-Strukturen wie (139) zuschreiben.

D) Kalium-isocyanacetat [(129)] reagiert mit AgNO₃ zu einer Verbindung der Stöchiometrie Ag/CNCH₂COO = 1:1 mit vermutlich polymerer Struktur, in der (129) gleichzeitig über Isocyan- und Carboxylfunktion an Ag(I) koordiniert ist.

Kupfer(II) wird von (129) sowohl komplexiert als auch (teilweise) reduziert. Für das Produkt nehmen wir ebenfalls eine polymere Struktur der Stöchiometrie [(Cu⁺, Cu²⁺)(CNCH₂COO⁻)₂]⁺ an.

Aus cis-[PtCl₂(PPh₃)₂] und (129) entsteht wahrscheinlich über einen zweistufigen Mechanismus - Koordination von Isocyanacetat an Platin(II) und nachfolgende Cyclisierung - der Oxazolin-5-on-2-ato-Komplex (145).



Literaturverzeichnis.

- 1) vgl. P. Kurtz in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. 8, S. 349.
- 2) U. Schöllkopf und F. Gerhart, Angew. Chem. 80, 842 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 805 (1968).
- 3) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 89, 351 (1977).
- 4) D. Hoppe, Angew. Chem. 86, 878 (1974).
- 5) U. Schöllkopf, Pure Appl. Chem. 51, 1347 (1979).
- 6) Über ein ähnliches Gleichgewicht zwischen cyclischem und offenkettigem Anion bei 2-lithiierten 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen vgl. A.J. Meyers und H.W. Adickes, Tetrahedron Lett. 1969, 5151.
- 7) vgl. A.J. Meyers and E.W. Collington, J. Am. Chem. Soc. 92, 6676 (1970).
- 8) W.A. Böll, F. Gerhart, A. Nürrenbach und U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 482 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 458 (1970).
- 9) U. Schöllkopf und P. Böhme, Angew. Chem. 83, 490 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 491 (1971).
- 10) F. Gerhart und U. Schöllkopf, Tetrahedron Lett. 1968, 6231.
- 11) K.W. Henneke, U. Schöllkopf und T. Neudecker, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1370.
- 12) U. Schöllkopf, P.H. Porsch und H.H. Lau, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1444.
- 13) U. Schöllkopf, H.H. Lau, K.H. Scheunemann, E. Blume und K. Madawinata, Liebigs Ann. Chem. 1980, 600.
- 14) I. Hoppe und U. Schöllkopf, Liebigs Ann. Chem. 1980, 819.

- 15) U. Schöllkopf und K.H. Scheunemann, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1348.
- 16) A.M. van Leusen, F.J. Schaart and D. van Leusen, J. Royal Netherl. Chem. Soc. 98, 258 (1979).
- 17) A.M. van Leusen, Lect. Heterocycl. Chem. 5, 111 (1980).
- 18) S.P.J.M. van Nispen, J.H. Bregman, D.G. van Engen and A. van Leusen; H. Saikachi, T. Kitagawa and H. Sasaki, J. Royal Netherl. Chem. Soc. 101, 28 (1982).
- 19) T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita and S. Tomita, J. Org. Chem. 36, 3316 (1971).
- 20) T. Saegusa and Y. Ito, Synthesis 1975, 291.
- 21) T. Saegusa, Y. Ito in Ugi "Isonitrile Chemistry", Acad. Press New York 1971.
- 22) I. Hoppe und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 109, 482 (1976).
- 23) K. Bartel, Dissertation Universität München 1976.
- 24) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, J. Organomet. Chem. 209, 57 (1981) und dort zit. Lit..
- 25) S.H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003 (1974).
- 26) Y. Yamamoto and H. Yamasaki, J. Coord. Chem. 6, 241 (1977).
- 27) D. Hoppe und U. Schöllkopf, Liebigs Ann. Chem. 763, 1 (1972).
- 28) W.P. Fehlhammer und D. Achatz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 29) K.R. Grundy and W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 91, C61 (1975).
- 30) A.M. van Leusen, F.J. Schaart and D. van Leusen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 98, 258 (1979).
- 31) W.P. Fehlhammer, K. Bartel, und W. Petri, J. Organomet. Chem. 87, C34 (1975).

- 32) H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York 1967, S. 122.
- 33) J. Schut, Ph.D. Dissertation, Groningen University, 1977.
- 34) J. Rachón und U. Schöllkopf, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1693.
- 35) U. Schöllkopf, H.H. Hausberg, M. Segal, U. Reiter, I. Hoppe, W. Saenger und K. Lindner, Liebigs Ann. Chem. 1981, 439.
- 36) I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979, deutsche Übersetzung, H. Hopf, S. 193.
- 37) K. Burger und H. Goth, E. Daltrozzo, Z. Naturforsch. 37b, 473 (1982).
- 38) C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press New York and London 1963.
- 39) Vgl. z.B. L. Capuano und W. Fischer, Chem. Ber. 109, 212 (1976).
- 40) Vgl. z.B. Y. Ito, J. Ito, T. Hirao and T. Saegusa, Synth. Comm. 4, 289 (1974).
- 41) A.J. Boulton, A.R. Katritzky, A. Majid Hamid and S. Oksne, Tetrahedron 20, 2835 (1964).
- 42) S. Bratož, D. Hadži und G. Rossmy, Trans. Faraday Soc. 52, 464 (1956).
- 43) E.O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).
- 44) J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen und J.A. McCleverty, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1246 (1972).
- 45) J. Chatt, R.L. Richards and G.H.D. Royston, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1433 (1973).
- 46) D. Achatz, Dissertation Universität Erlangen, 1982.

- 47) M.Y. Darensbourg and D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 9, 32 (1970).
- 48) P. Markov, C. Ivanoff und M. Arnaudov, *Chem. Ber.* 97, 2987 (1964).
- 49) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, *Angew. Chem.* 83, 239 (1971).
- 50) S. Okeya and S. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* 16, 1730 (1977).
- 51) H.F. Holtzclaw and J.P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3318 (1957).
- 52) R. West and R. Riley, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5, 295 (1958).
- 53) K. Nakamoto and A.E. Martell, *J. Chem. Phys.* 32, 588 (1960).
- 54) R. Mecke und E. Funck, *Z. Elektrochem.* 60, 1124 (1956).
- 55) E. Funck und A. Jungermann, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1247 (1974).
- 56) Vgl. z.B. U. Schöllkopf und R. Schröder, *Angew. Chem.* 83, 358 (1971).
- 57) U. Schöllkopf und K. Hantke, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1602.
- 58) C. Riche und C. Pascard-Billy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 183.
- 59) L. Capuano, P. Boschat, H.W. Heyer und G. Wachter, *Chem. Ber.* 106, 312 (1973).
- 60) H.J. Bestmann und R.W. Saalfrank, *Chem. Ber.* 114, 2661 (1981).
- 61) H.J. Bestmann und K. Roth, *Angew. Chem.* 94, 635 (1982).
- 62) W. Bertleff und H. Werner, *Chem. Ber.* 115, 1012 (1982).
- 63) W. Beck, W. Rieber, S. Genini, F. Porta und G. La Monica, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 298.

- 64) E. Kühle, *Angew. Chem.* 85, 633 (1973).
- 65) M. Bögemann in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1955, 4. Aufl., Bd. 9, S. 810.
- 66) P.H. Porsch, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1973.
- 67) z.B.: N.B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, F. Bottino und S. Pappalardo, *Gazz. Chim. Ital.* 110, 227 (1980).
- 68) z.B.: A.Y. Kassim, *Inorg. Chim. Acta*, 29, 237 (1978).
- 69) z.B.: H. Lux: *Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse*, Verlag J.F. Bergmann, München 1970, 6. Aufl., S. 117.
- 70) M.F. El-Shazly, T. Salem, M.A. El-Sayed and S. Hedewy, *Inorg. Chim. Acta* 29, 155 (1978).
- 71) R.F. Wilson and P. Marchant, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1993 (1967).
- 72) W.D. Basson and A.L. du Preez, *J. Chem. Soc. A*, 1708, (1974).
- 73) J. Dehand and J. Jordanov, *Inorg. Chim. Acta* 17, 37 (1976).
- 74) W.P. Fehlhammer, K. Bartel und W. Petri, *J. Organomet. Chem.* 87, C34 (1975).
- 75) z.B.: *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972, 11. Aufl., S. 524, S. 650.
- 76) B. Crociani and R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 693.
- 77) E.A. Lingafelter and R.L. Braun, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 2951 (1966).
- 78) G.J. Bullen, R. Mason and P. Pauling, *Inorg. Chem.* 4, 456 (1965).
- 79) P.F. Lindley and A.W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 1355.

- 80) J. Iball and C.H. Morgan, Acta Crystallogr. 23, 239 (1967).
- 81) D. Gibson, Coord. Chem. Rev. 4, 225 (1969).
- 82) Z. Kanda, Y. Nakamura and S. Kawaguchi, Inorg. Chem. 17, 910 (1978).
- 83) A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2584 (1901).
- 84) L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules 2. Edition, Chapman and Hall (1980).
- 85) U. Groß, Dissertation Universität Erlangen, 1984.
- 86) K.M. Nicholas, J. Organomet. Chem. 188, C10 (1980).
- 87) H. Hoberg und D. Schaefer, J. Organomet. Chem. 236, C28 (1982).
- 88) T. Tsuda, Y. Chujo and T. Saegusa, J. Amer. Chem. Soc. 100, 630 (1978).
- 89) U. Schöllkopf, P.H. Porsch und E. Blume, Liebigs Ann. Chem. 1976, 2122.
- 90) J.A. McCleverty, D.G. Orchard and K. Smith, J. Chem. Soc. A 1971, 707.
- 91) J.A. McCleverty, T.A. James and E.J. Wharton, Inorg. Chem. 8, 1340 (1969).
- 92) D. Coucouvanis and J.P. Fackler, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 89, 1346 (1967).
- 93) P.G. Jones, Gold Bull. 14, 102 und 159 (1981).
- 94) z.B. Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 115, 3085 (1982).
- 95) z.B. G. Banditelli, F. Bonati und G. Minghetti, Gazz. Chim. Ital. 110, 317 (1980).
- 96) W. Beck und W.P. Fehlhammer, Angew. Chem. 79, 146 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 169 (1967).

- 97) W.A. Schenk, T. Schwietzke u. H. Müller, J. Organomet. Chem. 232, C41 (1982) und dort zit. Literatur.
- 98) D.J. Cardin, B. Cetinkaya a. M.F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).
- 99) B. Cetinkaya, P. Dixneuf a. M.F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 206.
- 100) D.J. Cardin, M.J. Doyle a. M.F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 927.
- 101) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya a. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 514.
- 102) K. Öfele, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 950 (1968).
- 103) K. Öfele, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 916 (1969).
- 104) K. Öfele, J. Organomet. Chem. 22, C9 (1970).
- 105) C.W. Rees a. E. von Angerer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 420.
- 106) K. Öfele, J. Organomet. Chem. 12, P42 (1968).
- 107) K. Öfele u. C.G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).
- 108) K. Öfele, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 950 (1968).
- 109) P.J. Fraser, W.R. Roper a. F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 760.
- 110) P.J. Fraser, W.R. Roper a. F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 102.
- 111) H.W. Wanzlick u. H.J. Schönherr, Angew. Chem. 80, 154 (1968).
- 112) R.J. Sundberg, R.F. Bryan, J.F. Taylor a. H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 96, 381 (1974).
- 113) M.H. Chisholm a. H.C. Clark, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1532 (1972).
- 114) H.C. Clark a. L.E. Manzer, J. Organomet. Chem. 47, C17 (1973).

- 115) vgl. auch: F.A. Cotton a. C.M. Lukehart, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2672 (1971).
- 116) H.C. Clark, C.R.C. Milne a. N.C. Payne, J. Amer. Chem. Soc. 100, 1164 (1978).
- 117) D.H. Bowen, M. Green, D.M. Grove, J.R. Moss a. F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 1189.
- 118) C.R. Casey a. R.L. Anderson, J. Organomet. Chem. 73, C28 (1974).
- 119) M.M. Singh u. R.J. Angelici, Angew. Chem. 95, 160 (1983).
- 120) H. Berke, P. Härter, G. Huttner u. J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem. 219, 317 (1981).
- 121) R. Herrmann u. I. Ugi, Angew. Chem. 94, 798 (1982).
- 122) G.R. Clark, S.V. Hoskins a. W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 234, C9 (1982).
- 123) G.R. Clark, W.R. Roper a. A.H. Wright, J. Organomet. Chem. 236, C7 (1982).
- 124) Übersichtsartikel: A. Wojcicki in Fundamental Research in Organometallic Chemistry, Edited by M. Tsutsui, Y. Ishii, H. Yaozeng; Van Nostrand Reinhold Company, New York, Science Press Beijing, People's Republic of China; S. 569.
- 125) S.R. Su a. A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 31, C34 (1971).
- 126) W.P. Giering a. M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5299 (1971).
- 127) M. Rosenblum a. P.S. Waterman, J. Organomet. Chem. 187, 267 (1980).
- 128) S.R. Su a. A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta, 8, 55 (1974).
- 129) A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede a. D. Wells, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3495 (1976).

- 130) J.A. McCleverty a. A.J. Murray, J. Chem. Soc., Dalton Trans 1979, 1424.
- 131) D. Dodd, M.D. Johnson, I.P. Steeples a. E.D. McKenzie, J. Amer. Chem. Soc., 98, 6399 (1976).
- 132) G.J. Cooksey, D. Dodd, M.D. Johnson a. B.L. Lockman, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1814.
- 133) A. Cutler, D. Ehntholt, P.Lennon, K. Nicholas, D.F. Marten, M. Madhavarao, S. Raghu, A. Rosan a. M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc., 97, 3149 (1975).
- 134) J.P. Williams a. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 16, 2506 (1977).
- 135) T.S. Abram a. R. Baker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 267.
- 136) Y. Yamamoto a. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 12, 1779 (1973).
- 137) W.P. Giering, S. Raghu, M. Rosenblum, A. Cutler, D. Ehntholt a. R.W. Fish, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8251 (1972).
- 138) M.R. Churchill a. S.W.Y.N. Chang, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5931 (1973).
- 139) A. Wojcicki, Ann. N. Y. Acad. Sci., 239, 100 (1974).
- 140) P. Overbosch, G.v. Koten a. C. Overbeck, J. Amer. Chem. Soc., 102, 2093 (1980).
- 141) J.W. Conforth in "The Chemistry of Penicillin", Princeton University Press, Princeton N.J., 1949.
- 142) Übersichtsartikel: E.C. Taylor a. I.J. Turchi, Chem. Rev. 79, 181 (1979).
- 143) I.J. Turchi a. M.J.S. Dewar, Chem. Rev. 75, 389 (1975).
- 144) M.J.S. Dewar, P.A. Spanninger a. I.J. Turchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 925.
- 145) M.J.S. Dewar a. I.J. Turchi, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6148 (1974).

- 146) M.J.S. Dewar a. I.J. Turchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 724 (1977).
- 147) G. Bittner, H. Witte u. G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 713, 1 (1968).
- 148) J.B. Moffat, J. Amer. Chem. Soc. 104, 3949 (1982).
- 149) F.H. Allen a. A. Pidcock, J. Chem. Soc. (A) 1968, 2700.
- 150) M.A. Bennet, R. Brameley a. J.B. Tomkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 166.
- 151) K. Suzuki, H. Yamamoto a. S. Kanie, J. Organomet. Chem. 73, 131 (1974).
- 152) F.H. Allen a. A. Pidcock, J. Chem. Soc. (A) 1970, 2700.
- 153) H.C. Clark a. L.E. Manzer, Inorg. Chem. 11, 2749 (1972).
- 154) G. Sheldrick, SHELX-76-Programm, Universität Cambridge 1976.
- 155) C.K. Johnson, ORTEP, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. USA, 1976.
- 156) J. Howard a. P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1840.
- 157) R. Ugo, F. Conti, S. Cenini, R. Mason a. G.B. Robertson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 1498.
- 158) F. Cariati, R. Mason, G.B. Robertson a. R. Ugo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 408.
- 159) R. Mason a. C.W. Meek, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 183 (1978).
- 160) A. Del Pra, G. Zanotti a. A. Piazzesi; U. Belluco; R. Ros, Transition Met. Chem. 4, 381 (1979).
- 161) D.R. Russell a. P.A. Tucker, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2222.

- 162) J.A. Kaduk a. J.A. Ibers, J. Organomet. Chem. 139, 199 (1977).
- 163) A. Del Pra, G. Zanotti; G. Bombieri; R. Ros, Inorg. Chim. Acta 36, 121 (1979).
- 164) M.A. Bennett, K.C. Ho, G.B. Robertson a. P.O. Whimp, unpublished results quoted in G.B. Robertson a. P.O. Whimp, Inorg. Chem. 13, 2082 (1974).
- 165) A. Del Pra; E. Forsellini a. G. Bombieri; R.A. Michelin; R. Ros, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1862.
- 166) loc. cit. 165.
- 167) M.J.S. Dewar a. I.J. Turchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 724 (1977).
- 168) vgl. auch E.C. Taylor a. I.J. Turchi, Chem. Rev. 79, 181 (1979).
- 169) z.B.: F.N.N. Carvalho, A.J.L. Pombeiro; O. Orama, U. Schubert; C.J. Pickett a. R.L. Richards, J. Organomet. Chem. 240, C18 (1982).
- 170) W.P. Fehlhammer, F. Degel u. H. Stolzenberg, Angew. Chem. 93, 184 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 214 (1981).
- 171) F. Schoder, Dissertation Universität Erlangen, 1984.
- 172) W.J. Bland, R.D.W. Kemmit a. R.D. Moore, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1292.
- 173) W.H. Baddley a. P. Choudhury, J. Organomet. Chem. 60, C74 (1973).
- 174) R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- 175) G. Zinner, Dissertation Universität Erlangen, 1985.
- 176) J.D. Kuntz, P.v.R. Schleyer a. A. Allerhand, J. Chem. Phys. 35, 1533 (1961).

- 177) z.B.: E. Moser u. E.O. Fischer, J. Organomet. Chem. 13, 387 (1968).
- 178) Y. Yamamoto a. H. Yamazaki, J. Coord. Chem. 6, 241 (1977).
- 179) J.R. Briggs, C. Crocker a. B.L. Shaw, Inorg. Chim. Acta 51, 15 (1981).
- 180) P. Hirschmann, Dissertation Universität Erlangen, 1983.
- 181) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 393.
- 182) U. Schöllkopf, persönliche Mitteilung.
- 183) F.A. Cotton a. G. Wilkinson "Anorganische Chemie", 2. Auflage, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 1970.
F.A. Cotton a. G.W. Rice, Inorg. Chem. 17, 2004 (1978).
- 184) T.A. Stephenson a. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (London) 1964, 2538.
- 185) A. Bino, F.A. Cotton a. W. Kaim, J. Amer. Chem. Soc., 101, 2506 (1979).
- 186) vgl. auch: F.A. Cotton, W.H. Ilseley a. W. Kaim, Angew. Chem. 91, 938 (1979).
- 187) loc. cit. 183).
- 188) z.B.: E.B. Boyar a. S.D. Robinson, Inorg. Chim. Acta Letters 64, L193 (1982).
- 189) S.A. Fouda u. G.L. Rempel, Inorg. Chem. 18,1 (1979).
- 190) F. Klages u. K. Mönkemeyer, Chem. Ber. 85, 109 (1952).
- 191) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York (1978) pp. 231-233.
- 192) K. Nakamoto, Y. Morimoto a. A.E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4528 (1961).
- 193) D.A. Young, S.S. Chadwick a. K.E. Hyde, Inorg. Chim. Acta

55, 57 (1980).

- 194) J. Konnert a. D. Britton, Inorg. Chem. 5, 1193 (1966).
- 195) R. Hesse a. L. Nilson, Acta Chem. Scand. 23, 825 (1969).
- 196) P. Engel u. W. Nowacki, Acta Cryst. B 24, 77 (1968).
- 197) Chrom(II)-acetat wurde nach loc. cit. 198) dargestellt und IR-spektroskopisch vermessen.
- 198) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann u. K. Öfele in G. Brauer (Herausgb.), "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981, S. 2017.
- 199) G.C. Levy a. J.D. Cargioli, J. Magn. Resonance 6, 143 (1972).
- 200) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965).
- 201) J. Mofat, M.V. Newton u. G.J. Papenmeier, J. Org. Chem. 27, 4058 (1962).
- 202) U. Schöllkopf, D. Hoppe u. R. Jentsch, Chem. Ber. 108, 1580 (1975).
- 203) loc. cit. 198) S. 2016.
- 204) K.A. Jensen, Z. Anorg. Chem. 229, 225 (1936).
- 205) Laborvorschrift aus dem Anorg. Chem. Inst. der Universität München (Prof. Dr. W. Beck).
- 206) C. Eaborn, N. Farrell, L. Murphy a. A. Pidcock, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 58.
- 207) P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, S.R. Haddock, F.J.S. Reed, J.G. Smith and K.M. Thomas, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1904.

LEBENS LAUF

Name: Alfons V ö l k l
 Geburtsdatum: 28.6.1948
 Geburtsort: Schwabach
 Eltern: Hans Völkl, Kraftfahrzeugmechaniker
 Rosa Völkl, geb. Stark
 Familienstand: verheiratet seit dem 14.6.1973
 mit Hildegard Völkl, geb. Ostermeier
 Ausbildung: 1954 bis 1960 Volksschule Hilpoltstein
 1960 bis 1964 Mittelschule Hilpoltstein
 1964 bis 1968 Hans-Sachs-Gymnasium Nürn-
 berg
 1968 bis 1970 Ableistung des Grundwehr-
 dienstes
 April 1970 Beginn des Chemiestudiums an
 der Universität Erlangen/
 Nürnberg
 Febr. 1976 Diplomchemiker-Vorprüfung
 Juli 1978 Diplomchemiker-Hauptprüfung,
 mündlicher Teil
 Aug. 1978 bis Juli 1979 Diplomarbeit an der Universi-
 tät Erlangen/Nürnberg
 Aug. 1979 bis April 1983 Dissertation
 Aug. 1978 bis Juli 1979 Studentische Hilfskraft am
 Institut für Anorg. Chemie der
 Universität Erlangen/Nürnberg
 Aug. 1979 bis Juni 1982 Wissenschaftliche Hilfskraft
 im Anorg. Chem. Praktikum
 für Chemieingenieure
 ab Juli 1982 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
 (DFG,-Prof. Dr. W.P. Fehlham-
 mer)

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197